

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-198952

(43)Date of publication of application : 15.07.2004

---

(51)Int.Cl.

G02B 5/30  
B29C 41/24  
B32B 7/02  
B32B 27/00  
C08F220/18  
C08F232/00  
C08J 5/18  
G02B 1/04  
// B29K 45:00  
B29L 7:00  
C08L 33:08

---

(21)Application number : 2002-370143

(71)Applicant : JSR CORP

(22)Date of filing : 20.12.2002

(72)Inventor : SHIBATA HIROSHI  
SAKAKURA YASUHIRO  
SEKIGUCHI MASAYUKI

---

## (54) OPTICAL FILM AND ITS USE

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an optical film which has transparency and thermal resistance and is superior in productivity and economical efficiency to thereby produced industrially suitably and has less optical distortion and is hardly discolored caused by a change over time due to heat and ultraviolet rays from a light source or the like, and by temperature and humidity for use, etc. and is superior in secondary workability such as adaptability to print, adhesion or various coatings.

**SOLUTION:** The optical film is made of a material containing a cycloolefin copolymer which has specific cycloolefin structure units (A) and specific acrylic structure units (B) and has specific cycloolefin structure units (A) not made adjacent to each other.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 25.10.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-198952

(P2004-198952A)

(43) 公開日 平成16年7月15日(2004.7.15)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
G02B 5/30	G02B 5/30	2H049
B29C 41/24	B29C 41/24	4F071
B32B 7/02	B32B 7/02 103	4F100
B32B 27/00	B32B 27/00 A	4F205
C08F 220/18	C08F 220/18	4J100
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 46 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2002-370143 (P2002-370143)  
 (22) 出願日 平成14年12月20日 (2002.12.20)

(71) 出願人 000004178  
 J S R株式会社  
 東京都中央区築地五丁目6番10号  
 (74) 代理人 100081994  
 弁理士 鈴木 俊一郎  
 (74) 代理人 100103218  
 弁理士 牧村 浩次  
 (74) 代理人 100107043  
 弁理士 高畑 ちより  
 (74) 代理人 100110917  
 弁理士 鈴木 亨  
 (72) 発明者 柴田 拓  
 東京都中央区築地二丁目11番24号 ジ  
 エイエスアール株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光学用フィルムおよびその用途

## (57) 【要約】

【解決手段】本発明の光学用フィルムは、(A) 特定の環状オレフィン系構造単位、および(B) 特定のアクリル系構造単位を有し、かつ、特定の環状オレフィン系構造単位(A)同士が隣接していない環状オレフィン系共重合体を含む材料からなることを特徴としている。

【効果】本発明の光学用フィルムは、透明性、低複屈折性等の光学特性に優れ、他素材との密着性・接着性に優れ、耐熱性や耐湿性等の耐久性にも優れ、さらに優れた二次加工性を有する。

本発明の光学部品、導光板または透明導電基板は、高い透明性、低複屈折および低光学歪みなどの優れた光学特性を有すると共に、高温および/または高湿条件下における優れた耐久性および耐光性を有し、機械的強度にも優れる。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

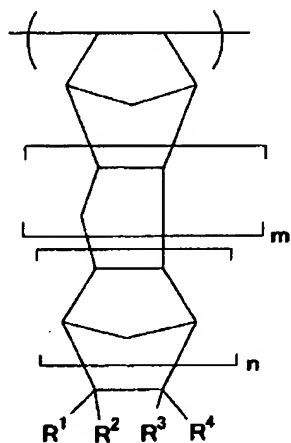
溶液流延法により得られる光学用フィルムであって、

(A) 下記一般式 (1) で表される構造単位、および

(B) 下記一般式 (2) で表される構造単位

を有し、かつ、構造単位 (A) 同士が隣接していない環状オレフィン系共重合体を含む成形用樹脂材料からなることを特徴とする光学用フィルム。

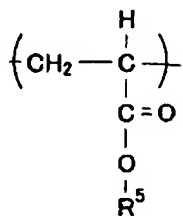
## 【化 1】



… (1)

(式 (1) 中、 $m$  および  $n$  は、それぞれ独立に 0 ～ 2 の整数であり、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  および  $R^4$  は、それぞれ独立に水素原子；ハロゲン原子；酸素、窒素、イオウまたはケイ素を含む環構造への連結基を有していてもよい置換または非置換の炭素原子数 1 ～ 20 の炭化水素基；または極性基を表す。)

## 【化 2】



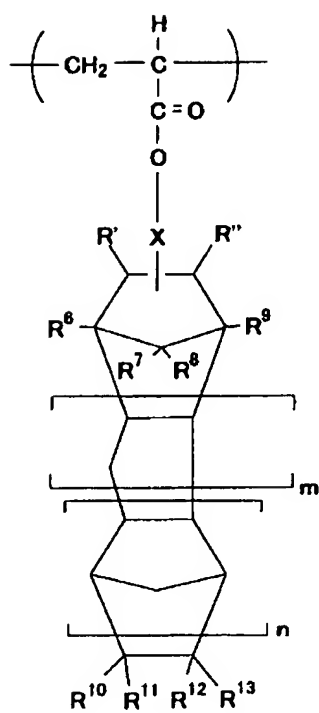
… (2)

(式 (2) 中、 $R^5$  は、置換もしくは非置換の炭素原子数 1 ～ 20 の炭化水素基または複素環式基を表す。なお、該炭化水素基または該複素環式基とカルボニル基との間に  $-(CH_2)_r-$ 、 $-(C_2H_4O)_r-$ 、 $-(C_3H_6O)_r-$ 、もしくは  $-(C_4H_8O)_r-$  (ただし、 $r$  は 1 ～ 5 の整数を表す) で表される二価の連結基を有していてもよい。)

## 【請求項 2】

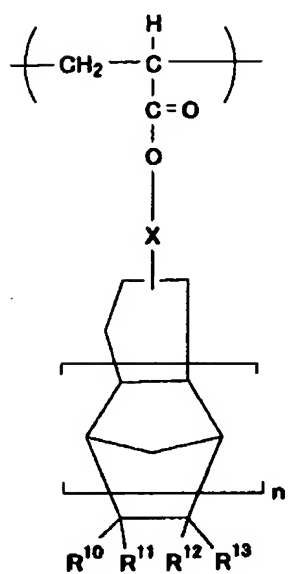
前記構造単位 (B) の少なくとも一部が、下記一般式 (3) ～ (6) のいずれかで表される構造単位から選ばれる 1 種以上であることを特徴とする請求項 1 に記載の光学用フィルム。

【化 3】



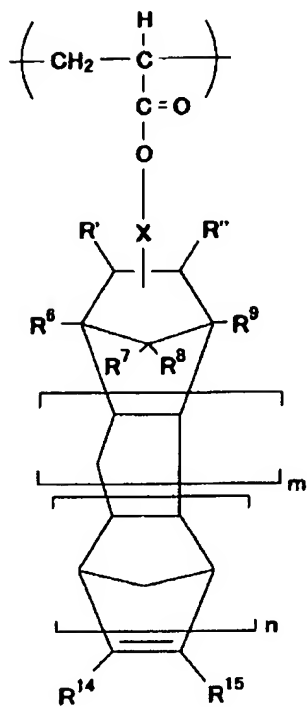
... (3)

【化 4】



... (4)

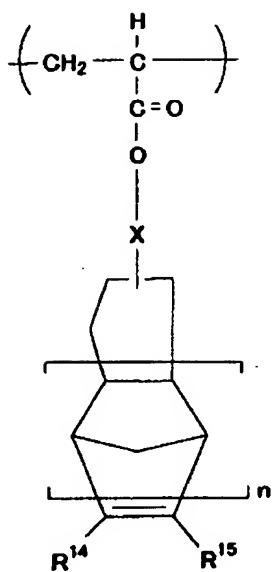
## 【化 5】



10

20

## 【化 6】



30

40

(式 (3) ~ (6) 中、 $m$  および  $n$  は、それぞれ独立に 0 ~ 2 の整数であり、  
 $X$  は、共重合体主鎖側からみて単結合であるか、または、 $-(CH_2)_r-$ 、 $-(C_2H_4O)_r-$ 、 $-(C_3H_6O)_r-$ 、もしくは  $-(C_4H_8O)_r-$  (前記式中、 $r$  は 1 ~ 5 の整数を表す) で表される二価の連結基を表し、

$R'$  および  $R''$  は水素原子であり、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$  および  $R^9$  は独立に水素原子またはメチル基であるが、但し、 $R'$  および  $R''$ 、 $R^6 \sim R^9$  のいずれか 1 つの基は前記  $X$  により置き換えられており、

$R^{10} \sim R^{15}$  はそれぞれ独立に水素原子；ハロゲン原子；酸素、窒素、イオウもしくはケイ

50

素を含む連結基を介して結合していてもよい置換もしくは非置換の炭素原子数 1 ～ 20 の炭化水素基；または極性基を表す。）

【請求項 3】

前記環状オレフィン系共重合体のゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定したポリスチレン換算の数平均分子量が、5,000～1,000,000であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の光学用フィルム。

【請求項 4】

少なくとも片面に光拡散機能を有することを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の光学用フィルム。

【請求項 5】

少なくとも片面に反射防止機能を有することを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の光学用フィルム。

【請求項 6】

少なくとも片面に透明導電性層を有することを特徴とする請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の光学用フィルム。

【請求項 7】

請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の光学用フィルムからなることを特徴とする偏光板保護フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】

本発明は、特定の環状オレフィン系共重合体を含む材料からなる光学用フィルムに関する。詳しくは、本発明は、特定の環状オレフィン系共重合体を含む材料を、溶液流延成形することにより得られ、光学特性に優れるとともに耐久性や耐熱性にも優れ、各種光学部品に好適に利用できる光学用フィルムに関する。

【0002】

【発明の技術的背景】

ノルボルネン系樹脂、シクロオレフィン系樹脂などの環状オレフィン系樹脂は、透明性に優れ、低吸水性（湿）性であって、耐熱性が良好で高温条件下での使用も可能であるため、OA機器、光記憶装置、カメラ、光記録媒体、液晶表示装置やエレクトロルミネッセンス表示装置などの光学部品の原料として使用されている。

【0003】

このような光学部品に使用される環状オレフィン系樹脂としては、ノルボルネン系化合物やシクロオレフィン系化合物などを開環（共）重合した後、主鎖構造中の炭素－炭素二重結合部分を水素添加することにより得られた樹脂が知られている（たとえば、特許文献 1、特許文献 2 および特許文献 3）。また、ノルボルネン系化合物とエチレン等の  $\alpha$ -オレフィンとの付加共重合によっても、同様な効果を有する環状オレフィン系樹脂が得られている（たとえば、特許文献 4、特許文献 5 および特許文献 6）。

これらのうち、ノルボルネン系化合物開環（共）重合体の水素添加物の場合、複屈折性の低い材料を設計することが可能である。このようなノルボルネン系化合物開環（共）重合体の水素添加物は、ノルボルネン系化合物とエチレン等  $\alpha$ -オレフィンとの付加共重合体とは異なり、完全に非晶性であるため、特に光学的特性の要求される用途において、射出成形や押出成形、あるいは溶液流延法等の成形方法で成形され、従来使用されていたガラス製部品の代替として使用されている。

【0004】

しかしながら、近年の光学機器の高機能化や高性能化に伴って、各種機器に使用される光学部品にはより高度な光学特性が求められるようになり、特に偏光板保護フィルムや透明導電性膜を有するタッチパネル向けなどの光学フィルムでは、光学歪みに対する要求が大幅に高くなってきているため、ノルボルネン系開環（共）重合体の水素添加物を用いても、要求性状を十分に満たすことが困難な場合が生じてきている。

10

20

30

40

50

## 【0005】

また、低複屈折性のノルボルネン系開環（共）重合体を得るための原料であるノルボルネン系の単量体は、共重合性に劣る場合があり工業的に満足できる生産性が得られにくいという問題があり、また、特殊な単量体を使用するためコストが高いという問題がある。さらに、このような開環（共）重合型の環状オレフィン系樹脂では、水素添加により主鎖構造中の炭素－炭素二重結合を完全に無くすことは困難であり、通常その分子構造中に数10～数100ppm程度の二重結合が残存するため、光学部品として用いた場合、二次加工時等の熱履歴、経時変化、光源からの熱あるいは紫外光などにより、変色する場合があるという問題があった。

## 【0006】

10

## 【特許文献1】

特開平1-132626号公報

## 【特許文献2】

特開平2-102221号公報

## 【特許文献3】

特開平2-133413号公報

## 【特許文献4】

特開昭60-168708号公報

## 【特許文献5】

特開昭61-115912号公報

20

## 【特許文献6】

特開昭61-120816号公報

## 【0007】

## 【発明の目的】

本発明は、上記のような問題点に鑑みてなされたものであって、従来公知の環状オレフィン系樹脂からなる光学用フィルムと同等の透明性および耐熱性を有し、生産性および経済性に優れて工業的に好適に製造でき、光学歪みが少なく、光源などからの熱や紫外光による経時変化、使用時の温度および湿度などに起因する変色が生じにくく、印刷、接着あるいは各種コーティングに対する適性等の二次加工性にも優れた光学用フィルムを提供することを目的としている。

30

## 【0008】

## 【発明の概要】

本発明の光学用フィルムは、溶液流延法により得られ、

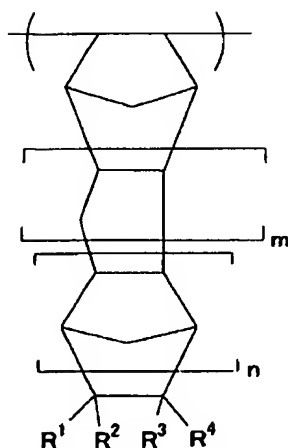
(A) 下記一般式(1)で表される構造単位、および

(B) 下記一般式(2)で表される構造単位

を有し、かつ、構造単位(A)同士が隣接していない環状オレフィン系共重合体を含む成形用樹脂材料からなることを特徴としている。

## 【0009】

## 【化 7】



... (1)

10

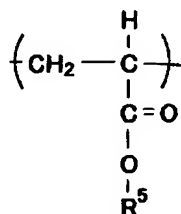
【0010】

(式(1)中、 $m$ および $n$ は、それぞれ独立に0～2の整数であり、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ および $R^4$ は、それぞれ独立に水素原子；ハロゲン原子；酸素、窒素、イオウまたはケイ素を含む環構造への連結基を有していてもよい置換または非置換の炭素原子数1～20の炭化水素基；または極性基を表す。)

20

【0011】

【化 8】



... (2)

30

【0012】

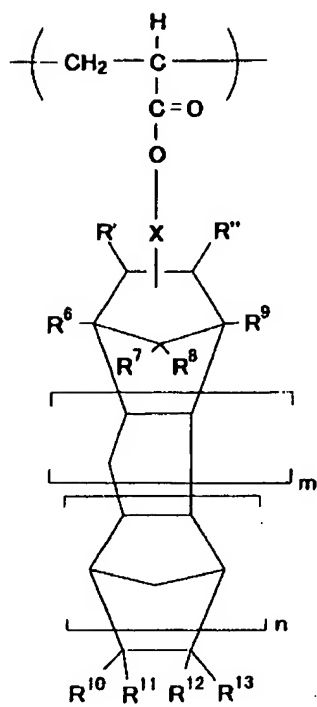
(式(2)中、 $R^5$ は、置換もしくは非置換の炭素原子数1～20の炭化水素基または複素環式基を表す。なお、該炭化水素基または該複素環式基とカルボニル基との間に $-(CH_2)_r-$ 、 $-(C_2H_4O)_r-$ 、 $-(C_3H_6O)_r-$ 、もしくは $-(C_4H_8O)_r-$ （ただし、 $r$ は1～5の整数を表す）で表される二価の連結基を有していてもよい。)

本発明の光学用フィルムでは、前記構造単位(B)の少なくとも一部が、下記一般式(3)～(6)のいずれかで表される構造単位から選ばれる1種以上であることが好ましい。

【0013】

【化 9】

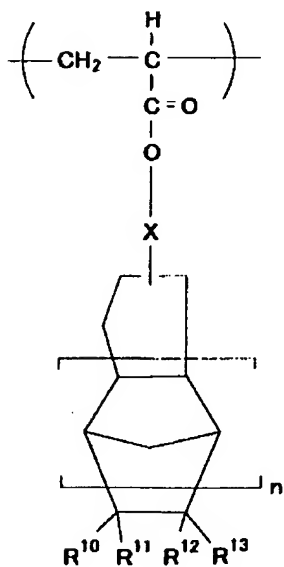




... (3)

【 0 0 1 4 】

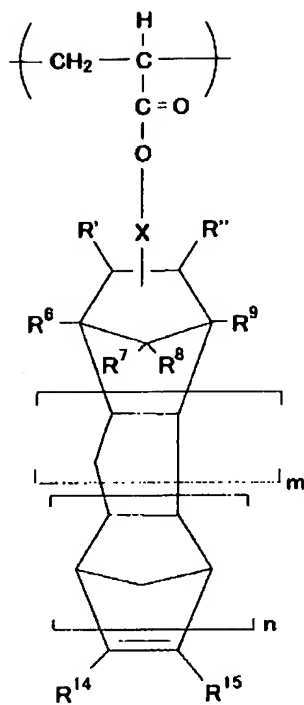
【 化 1 0 】



... (4)

【 0 0 1 5 】

【 化 1 1 】

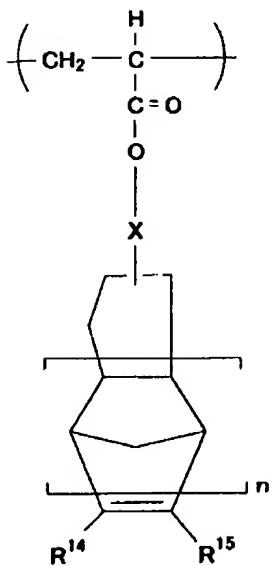


10

20

【 0 0 1 6 】

【 化 1 2 】



30

40

【 0 0 1 7 】

(式 (3) ~ (6) 中、 $m$  および  $n$  は、それぞれ独立に 0 ~ 2 の整数であり、  
 $X$  は、共重合体主鎖側からみて単結合であるか、または、 $-(CH_2)_r-$ 、 $-(C_2H_4O)_r-$ 、 $-(C_3H_6O)_r-$ 、もしくは  $-(C_4H_8O)_r-$  (前記式中、 $r$  は 1 ~ 5 の整数を表す) で表される二価の連結基を表し、

$R'$  および  $R''$  は水素原子であり、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$  および  $R^9$  は独立に水素原子またはメチル基であるが、但し、 $R'$  および  $R''$ 、 $R^6 \sim R^9$  のいずれか 1 つの基は前記  $X$  により置き換え

50

られており、

$R^{10} \sim R^{15}$  はそれぞれ独立に水素原子；ハロゲン原子；酸素、窒素、イオウもしくはケイ素を含む連結基を介して結合していてもよい置換もしくは非置換の炭素原子数 1 ～ 20 の炭化水素基；または極性基を表す。）

また、本発明の光学用フィルムでは、前記環状オレフィン系共重合体のゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定したポリスチレン換算の数平均分子量が 5,000 ～ 1,000,000 であることが好ましい。

#### 【0018】

本発明の光学用フィルムは、少なくとも片面に光拡散機能を有することが好ましい。

また、本発明の光学用フィルムは、少なくとも片面に反射防止機能を有することも好ましい。

10

さらに、本発明の光学用フィルムは、少なくとも片面に透明導電性層を有することも好ましい。

#### 【0019】

本発明の偏光板保護フィルムは、上記本発明の光学用フィルムからなることを特徴としている。

#### 【0020】

#### 【発明の具体的説明】

以下、本発明について具体的に説明する。

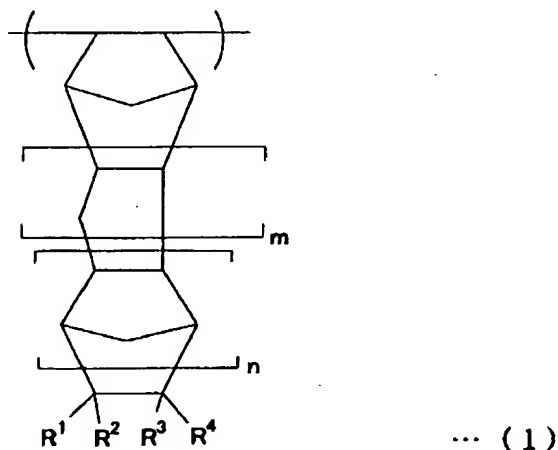
#### 環状オレフィン系共重合体

20

本発明で用いる環状オレフィン系共重合体は、(A) 下記一般式 (1) で表される構造単位、および (B) 下記一般式 (2) で表される構造単位を有し、かつ、一般式 (1) で表される構造単位 (A) 同士が隣接していない環状オレフィン系共重合体である。

#### 【0021】

#### 【化 13】



30

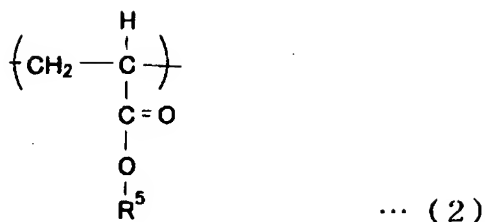
#### 【0022】

(式 (1) 中、 $m$  および  $n$  は、それぞれ独立に 0 ～ 2 の整数であり、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  および  $R^4$  は、それぞれ独立に水素原子；ハロゲン原子；酸素、窒素、イオウまたはケイ素を含む環構造への連結基を有していてもよい置換または非置換の炭素原子数 1 ～ 20 の炭化水素基；または極性基を表す。)

#### 【0023】

#### 【化 14】

40



## 【 0 0 2 4 】

(式 (2) 中、 $\text{R}^5$  は、置換もしくは非置換の炭素原子数 1 ～ 2 0 の炭化水素基または複素環式基を表す。なお、該炭化水素基または該複素環式基とカルボニル基との間に  $-(\text{C}\text{H}_2)_r-$ 、 $-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_r-$ 、 $-(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_r-$ 、もしくは  $-(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_r-$  (ただし、 $r$  は 1 ～ 5 の整数を表す) で表される二価の連結基を有していてもよい。)

10

このような環状オレフィン系共重合体は、共重合により上記構造単位 (A) を形成する単量体 (以下、「環状オレフィン系単量体」という) と、上記構造単位 (B) を形成する単量体 (以下、「アクリル系単量体」という) とを含む単量体混合物を、ルイス酸の存在下で、ラジカル反応により共重合させる工程を含む方法により、好ましく製造することができる。

## 【 0 0 2 5 】

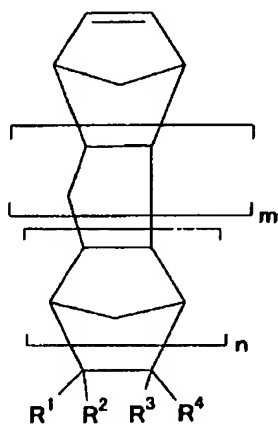
< 環状オレフィン系単量体 >

20

共重合により上記構造単位 (A) を形成する単量体である環状オレフィン系単量体としては、下記一般式 (7) で表される環状オレフィン系単量体が挙げられる。

## 【 0 0 2 6 】

## 【 化 1 5 】



... (7)

30

## 【 0 0 2 7 】

上記式 (7) 中、 $m$ 、 $n$  および  $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$  は、上記一般式 (1) と同様である。すなわち、 $m$  および  $n$  は、それぞれ独立に 0 ～ 2 の整数であり、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$  および  $\text{R}^4$  は、それぞれ独立に水素原子；ハロゲン原子；酸素、窒素、イオウまたはケイ素を含む環構造への連結基を有していてもよい置換または非置換の炭素原子数 1 ～ 2 0 の炭化水素基；または極性基を表す。

40

## 【 0 0 2 8 】

上記式 (7) で表される環状オレフィン系単量体において、ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子および臭素原子が挙げられる。

炭素原子数 1 ～ 2 0 の炭化水素基としては、たとえば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基等のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基等のアリ

50

ール基；メチルフェニル基、エチルフェニル基、イソプロピルフェニル基等のアルカリール基；ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基；等があげられる。これらの炭化水素基の水素原子は置換されていてもよく、置換基としては、たとえばフッ素、塩素、臭素等のハロゲン原子、シアノ基、フェニルスルホニル基等があげられる。

#### 【0029】

また、上記の置換または非置換の炭化水素基は、直接環構造に結合していてもよいし、または、酸素、窒素、イオウまたはケイ素を含む連結基 (linkage) を介して環構造に結合していてもよい。該連結基としては、たとえば、カルボニル基 ( $-C(=O)-$ )、カルボニルオキシ基 ( $-C(=O)O-$ )、オキシカルボニル基 ( $-OC(=O)-$ )、スルホニル基 ( $-SO_2-$ )、エーテル結合 ( $-O-$ )、チオエーテル結合 ( $-S-$ )、イミノ基 ( $-NH-$ )、アミド結合 ( $-NHCO-$ 、 $-CONH-$ )、シロキサン結合 ( $-OSi(R_2)-$ ) (式中、Rはメチル、エチル等のアルキル基) 等が挙げられ、これらの複数を含む連結基であってもよい。

#### 【0030】

さらに具体的には、上記連結基がエーテル結合 ( $-O-$ ) である場合の環構造への置換基としては、たとえば、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*i*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基等のアルコキシル基、ペンタフルオロプロポキシ基、ヘプタフルオロプロポキシ基等のハロゲン置換アルコキシル基などが挙げられる。上記連結基がカルボニルオキシ基 ( $-C(=O)O-$ ) である場合の環構造への置換基としては、たとえば、アセトキシ基、プロピオニルオキシ基、ベンゾイルオキシ基等が挙げられる。上記連結基がオキシカルボニル基 ( $-OC(=O)-$ ) である場合の環構造への置換基としては、たとえば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基、トリフルオロエトキシカルボニル基等のアルキロキシカルボニル基；および、たとえばフェノキシカルボニル基、ナフチルオキシカルボニル基、フルオレニルオキシカルボニル基、ピフェニルオキシカルボニル基等が挙げられる。上記連結基がシロキサン結合 ( $-OSi(R_2)-$ ) (式中、Rはメチル、エチル等のアルキル基) である場合の環構造への置換基としては、たとえば、トリメチルシロキシ基、トリエチルシロキシ基等が挙げられる。

#### 【0031】

極性基としては、たとえば、水酸基、シアノ基 ( $-CN$ )、アミド基 ( $-CONH_2$ )、アミノ基 ( $-NH_2$ )、カルボキシ基、イミド環含有基；トリメチルシリル基、トリエチルシリル基等のトリオルガノシリル基；トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基等のトリアルコキシシリル基等が挙げられる。

このような環状オレフィン系単量体の具体例としては、特に限定されるものではないが、たとえば、以下に示すものを挙げることができる。

ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

5-メチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

5,6-ジメチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

5-エチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

5-ブチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

5-イソブチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

5-プロピルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

5-イソプロピルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

5-メトキシカルボニルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

5-メチル-5-メトキシカルボニルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

5-メチル-5-エトキシカルボニルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

5-メチル-5-プロポキシカルボニルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

5-メチル-5-イソプロポキシカルボニルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

5-メチル-5-ブトキシカルボニルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

5-シアノビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

10

20

30

40

50

- 5-フェニルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、  
 5-メチル-5-フェニルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、  
 5-(4-メチルフェニル)ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、  
 5-(4-エチルフェニル)ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、  
 5-(4-イソプロピルフェニル)ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、  
 5-フルオロビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、  
 5-フルオロメチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、  
 5-トリフルオロメチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、  
 5-ペンタフルオロエチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、  
 5, 5-ジフルオロビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、  
 5, 6-ジフルオロビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、  
 5, 5-ビス(トリフルオロメチル)ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、  
 5, 6-ビス(トリフルオロメチル)ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、  
 5-メチル-5-トリフルオロメチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、  
 5, 5, 6-トリフルオロビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、  
 5, 5, 6-トリス(フルオロメチル)ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、  
 5, 5, 6, 6-テトラフルオロビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、  
 5, 5, 6, 6-テトラキス(トリフルオロメチル)ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-  
 エン、  
 5, 5-ジフルオロ-6, 6-ビス(トリフルオロメチル)ビシクロ [2. 2. 1] ヘプ  
 ト-2-エン、  
 5, 6-ジフルオロ-5, 6-ビス(トリフルオロメチル)ビシクロ [2. 2. 1] ヘプ  
 ト-2-エン、  
 5, 5, 6-トリフルオロ-6-トリフルオロメチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2  
 -エン、  
 5-フルオロ-5-ペンタフルオロエチル-6, 6-ビス(トリフルオロメチル)ビシク  
 ロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、  
 5, 6-ジフルオロ-5-ヘプタフルオロ-*i s o*-プロピル-6-トリフルオロメチル  
 ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、  
 5-クロロ-5, 6, 6-トリフルオロビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、  
 5, 6-ジクロロ-5, 6-ビス(トリフルオロメチル)ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト  
 -2-エン、  
 5, 5, 6-トリフルオロ-6-トリフルオロメトキシビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-  
 2-エン、  
 5, 5, 6-トリフルオロ-6-ヘプタフルオロプロボキシビシクロ [2. 2. 1] ヘプ  
 ト-2-エン、  
 トリシクロ [5. 2. 1. 0<sup>2,6</sup>] -8-デセン、  
 テトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>] -3-ドデセン、  
 8-メチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>] -3-ドデセン、  
 8-エチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>] -3-ドデセン、  
 8-*n*-プロピルテトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>] -3-ドデセン、  
 8-メトキシカルボニル [4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>] -3-ドデセン、  
 8-エトキシカルボニル [4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>] -3-ドデセン、  
 8-*n*-ブトキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>] -3-ドデセ  
 ン、  
 8-メチル-8-メトキシカルボニル [4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>] -3-ドデセン、  
 8-メチル-8-エトキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>] -3  
 -ドデセン、  
 8-メチル-8-*n*-プロボキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>  
 ] -3-ドデセン、

10

20

30

40

50

- 8-メチル-8-イソプロポキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>] -3-ドデセン、
- 8-メチル-8-n-ブトキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>] -3-ドデセン、
- 8-フェニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>] -3-ドデセン、
- 8-メチル-8-フェニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>] -3-ドデセン、
- 8-フルオロテトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>] -3-ドデセン、
- 8-フルオロメチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>] -3-ドデセン、
- 8-ジフルオロメチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>] -3-ドデセン、 10
- 8-トリフルオロメチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>] -3-ドデセン、
- 8-ペンタフルオロエチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>] -3-ドデセン、
- 8, 8-ジフルオロテトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>] -3-ドデセン、
- 8, 9-ジフルオロテトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>] -3-ドデセン、
- 8, 8-ビス (トリフルオロメチル) テトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>] -3-ドデセン、
- 8, 9-ビス (トリフルオロメチル) テトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>] -3-ドデセン、
- 8-メチル-8-トリフルオロメチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>] -3-ドデセン、 20
- 8, 8, 9-トリフルオロテトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>] -3-ドデセン、
- 8, 8, 9-トリス (トリフルオロメチル) テトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>] -3-ドデセン、
- 8, 8, 9-テトラフルオロテトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>] -3-ドデセン、
- 8, 8, 9, 9-テトラキス (トリフルオロメチル) テトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>] -3-ドデセン、
- 8, 8-ジフルオロ-9, 9-ビス (トリフルオロメチル) テトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>] -3-ドデセン、 30
- 8, 9-ジフルオロ-8, 9-ビス (トリフルオロメチル) テトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>] -3-ドデセン、
- 8, 8, 9-トリフルオロ-9-トリフルオロメチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>] -3-ドデセン、
- 8, 8, 9-トリフルオロ-9-トリフルオロメトキシテトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>] -3-ドデセン、
- 8, 8, 9-トリフルオロ-9-ペンタフルオロプロポキシテトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>] -3-ドデセン、
- 8-フルオロ-8-ペンタフルオロエチル-9, 9-ビス (トリフルオロメチル) テトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>] -3-ドデセン、 40
- 8, 9-ジフルオロ-8-ヘプタフルオロ i s o-プロピル-9-トリフルオロメチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>] -3-ドデセン、
- 8-クロロ-8, 9, 9-トリフルオロテトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>] -3-ドデセン、
- 8, 9-ジクロロ-8, 9-ビス (トリフルオロメチル) テトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>] -3-ドデセン、
- 8- (2, 2, 2-トリフルオロエトキシカルボニル) テトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>] -3-ドデセン、
- 8-メチル-8- (2, 2, 2-トリフルオロエトキシカルボニル) テトラシクロ [4. 50

4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>] - 3-ドデセン、

これらは1種単独でも2種以上組み合わせても使用することができる。

【0032】

これらの単量体のうち、

ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

5-メチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

5,6-ジメチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

5-エチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

5-n-プロピルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

5-イソプロピルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

5-n-ブチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

5-イソブチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

5-フェニルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

5-メチル-5-フェニルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

5-ベンジルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

5-(メチルフェニル)ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

5-(エチルフェニル)ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

5-(イソプロピルフェニル)ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

トリシクロ [5. 2. 1. 0<sup>2,6</sup>] - 8-デセン、

テトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>] - 3-ドデセン、

8-メチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>] - 3-ドデセン、

8-エチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>] - 3-ドデセン、

8-プロピルテトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>] - 3-ドデセン

など、mまたはnが0または1であって(m+n)が0または1であり、R<sup>1</sup>~R<sup>4</sup>が水素原子または炭素原子数1~10の炭化水素基であるものが、得られる共重合体の吸水性を低くすることができるのでより好ましい。

【0033】

さらに、これらの単量体のうち、ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-メチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-エチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、トリシクロ [5. 2. 1. 0<sup>2,6</sup>] - 8-デセンが、特に好ましく、これらの単量体を用いると高分子量且つ強靱な環状オレフィン系共重合体を得られる。

【0034】

また、構造単位(A)を形成する環状オレフィン系単量体として、一般式(7)において、mおよびnが0であり、R<sup>1</sup>もしくはR<sup>2</sup>とR<sup>3</sup>もしくはR<sup>4</sup>とが直接結合して2重結合を含有する5員環を形成し、1分子中に2つの2重結合を有する化合物、たとえば、トリシクロ [5. 2. 1. 0<sup>2,6</sup>] デカー-3, 8-ジエンなどを用いてもよい。この場合、6員環側の2重結合が反応し5員環側の2重結合が残存するが、5員環側のこの2重結合は水素添加される必要があり、その結果、耐候性、熱安定、透明性に優れる本発明の環状オレフィン系共重合体を得られる。

【0035】

<アクリル系単量体>

共重合により上記一般式(2)で表される構造単位(B)を形成する単量体であるアクリル系単量体としては、特に限定されるものではないが、たとえば、メチルアクリレート等の炭素数1~20の直鎖状、分岐状および環状アルキルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート等の炭素数1~20の複素環基含有アクリレート、ベンジルアクリレート等の炭素数1~20の芳香族環基含有アクリレート、下記一般式(8)~(11)で表される炭素数1~20の多環炭化水素基含有アクリレート等が挙げられる。また、これらは1種単独でも2種以上組み合わせても使用することができる。

【0036】

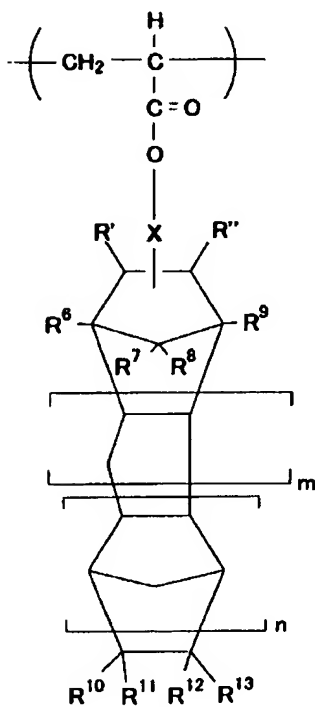
また、上記構造単位(B)としては、前記一般式(2)で表される構造単位の少なくとも



一部が、下記一般式(3)～(6)のいずれかで表される構造単位から選ばれる1種以上であることも好ましい。

【0037】

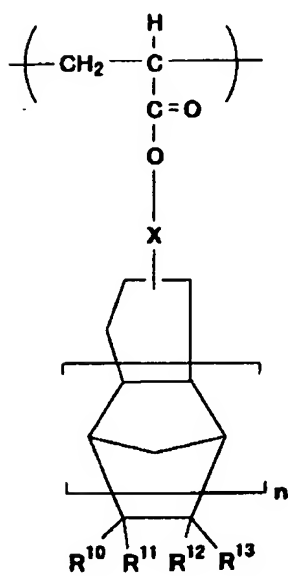
【化16】



... (3)

【0038】

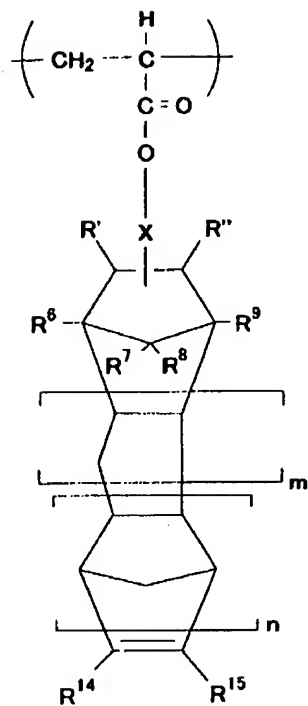
【化17】



... (4)

【0039】

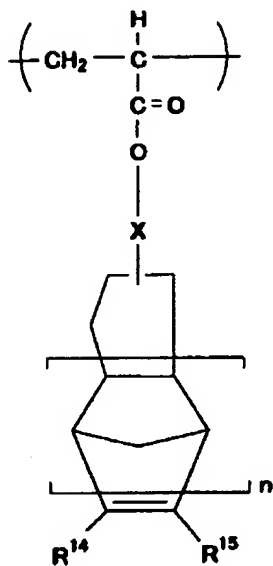
【化18】



... (5)

【 0 0 4 0 】

【 化 1 9 】



... (6)

【 0 0 4 1 】

(式 (3) ~ (6) 中、 $m$  および  $n$  は、それぞれ独立に 0 ~ 2 の整数であり、  
 $X$  は、共重合体主鎖側からみて単結合であるか、または、 $-(CH_2)_r-$ 、 $-(C_2H_4O)_r-$ 、 $-(C_3H_6O)_r-$ 、もしくは  $-(C_4H_8O)_r-$  (前記式中、 $r$  は 1 ~ 5 の整数を表す) で表される二価の連結基を表し、

$R'$  および  $R''$  は水素原子であり、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$  および  $R^9$  は独立に水素原子またはメチル基であるが、但し、 $R'$  および  $R''$ 、 $R^6 \sim R^9$  のいずれか 1 つの基は前記  $X$  により置き換え

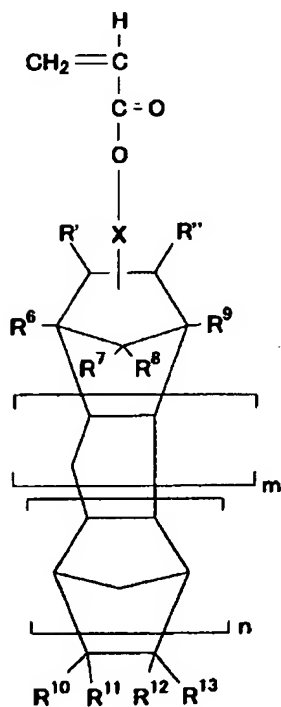
られており、

$R^{10} \sim R^{15}$  はそれぞれ独立に水素原子；ハロゲン原子；酸素、窒素、イオウもしくはケイ素を含む連結基を介して結合していてもよい置換もしくは非置換の炭素原子数 1 ～ 20 の炭化水素基；または極性基を表す。）

このような一般式 (3) ～ (6) で表される構造単位を形成するアクリル系単量体としては、下記一般式 (8) ～ (11) で表されるアクリル系単量体が挙げられる。

【 0 0 4 2 】

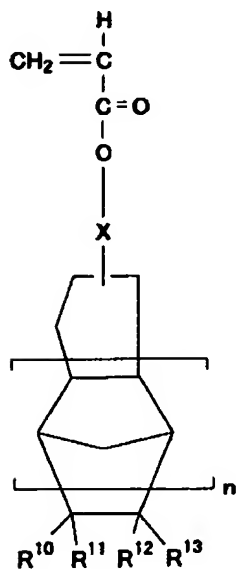
【 化 2 0 】



... (8)

【 0 0 4 3 】

【 化 2 1 】



... (9)

10

20

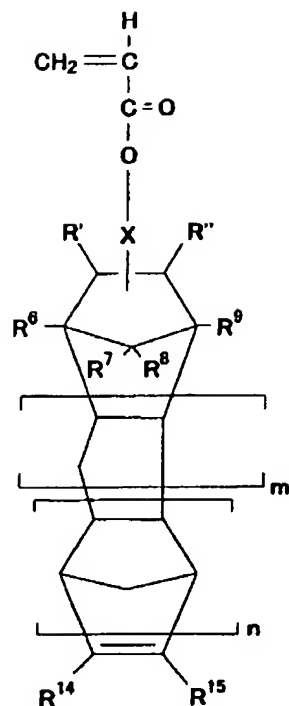
30

40

50

【 0 0 4 4 】

【 化 2 2 】



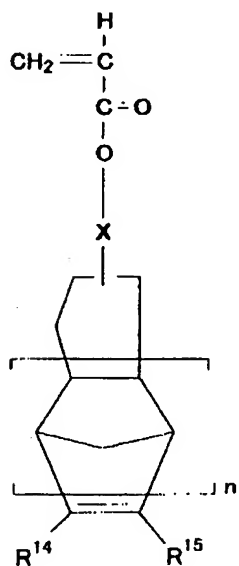
10

20

... (10)

【 0 0 4 5 】

【 化 2 3 】



30

40

... (11)

【 0 0 4 6 】

上記式 (8) ~ (11) 中、 $\text{R}'$ 、 $\text{R}''$ 、 $\text{R}^6 \sim \text{R}^{15}$ 、 $m$ 、 $n$  および  $x$  は、それぞれ、一般式 (3) ~ (6) に関する定義のとおりである。

本発明では、これらのアクリル系単量体のうち、上記一般式 (8) ~ (11) で表される炭素数 1 ~ 20 の多環炭化水素基含有アクリレートから選ばれた少なくとも 1 種を、アクリル系単量体の少なくとも一部に使用した場合には、吸湿 (水) 性とは素材との親和性の

50

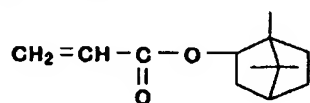
バランスが特に優れた環状オレフィン系樹脂が得られ、係る樹脂を原料とした溶液流延成形体も吸湿（水）性と他素材との親和性のバランスに特に優れたものとなるので好ましい。

【 0 0 4 7 】

上記一般式（８）～（１１）で表されるアクリル系単量体としては、特に限定されるものではないが、たとえば以下に示すものが挙げられる。また、これらは１種単独でも２種以上組み合わせても使用することができる。

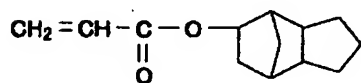
【 0 0 4 8 】

【 化 2 4 】



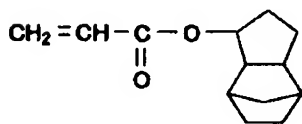
イソボロニルアクリレート

10



アクリル酸トリシクロ〔５．２．１．０<sup>２．６</sup>〕デカー８－イル、

20

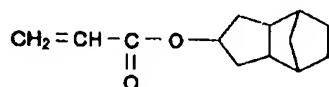


アクリル酸トリシクロ〔５．２．１．０<sup>２．６</sup>〕－デカー３－イル、

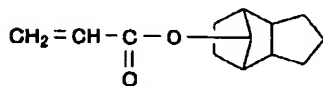
30

【 0 0 4 9 】

【 化 2 5 】

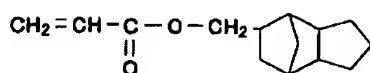


アクリル酸トリシクロ〔５．２．１．０<sup>２．６</sup>〕－デカー４－イル、



アクリル酸トリシクロ〔５．２．１．０<sup>２．６</sup>〕－デカー１０－イル、

40

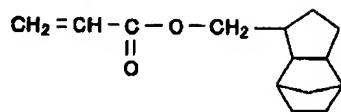


アクリル酸トリシクロ〔５．２．１．０<sup>２．６</sup>〕デカー８－メチル、

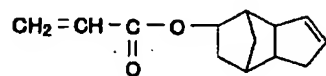
50

【 0 0 5 0 】

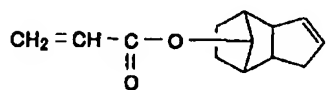
【 化 2 6 】



アクリル酸トリシクロ [5. 2. 1. 0<sup>2,6</sup>] -デカ-3-メチル、



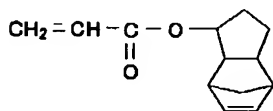
アクリル酸トリシクロ [5. 2. 1. 0<sup>2,6</sup>] デカ-3-エン-9-イル、



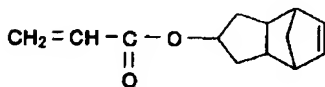
アクリル酸トリシクロ [5. 2. 1. 0<sup>2,6</sup>] -デカ-3-エン-10-イル、

【 0 0 5 1 】

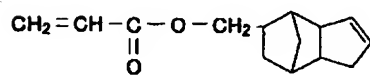
【 化 2 7 】



アクリル酸トリシクロ [5. 2. 1. 0<sup>2,6</sup>] -デカ-8-エン-3-イル、



アクリル酸トリシクロ [5. 2. 1. 0<sup>2,6</sup>] -デカ-8-エン-4-イル、



アクリル酸トリシクロ [5. 2. 1. 0<sup>2,6</sup>] デカ-3-エン-9-メチル、

【 0 0 5 2 】

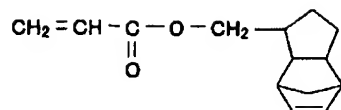
【 化 2 8 】

10

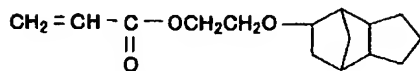
20

30

40

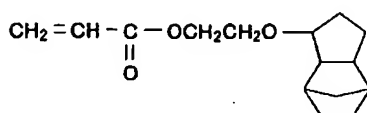


アクリル酸トリシクロ [5. 2. 1. 0<sup>2, 6</sup>] -デカ-8-エン-3-メチル、



10

アクリル酸トリシクロ [5. 2. 1. 0<sup>2, 6</sup>] デカ-8-オキシエチル、

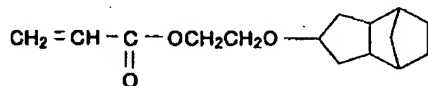


アクリル酸トリシクロ [5. 2. 1. 0<sup>2, 6</sup>] -デカ-3-オキシエチル、

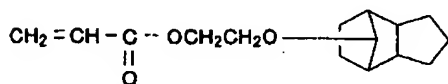
20

【 0 0 5 3 】

【 化 2 9 】

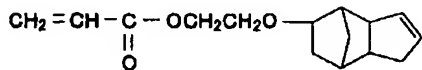


アクリル酸トリシクロ [5. 2. 1. 0<sup>2, 6</sup>] -デカ-4-オキシエチル、



30

アクリル酸トリシクロ [5. 2. 1. 0<sup>2, 6</sup>] -デカ-10-オキシエチル、

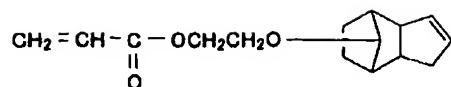


アクリル酸トリシクロ [5. 2. 1. 0<sup>2, 6</sup>] デカ-3-エン-9-オキシエチル、

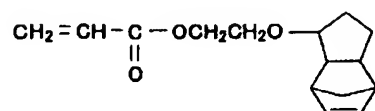
40

【 0 0 5 4 】

【 化 3 0 】

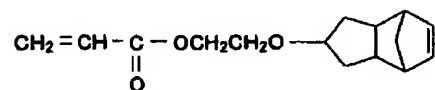


アクリル酸トリシクロ [5. 2. 1. 0<sup>2,6</sup>] デカー-3-エン-10-オキシエチル、



10

アクリル酸トリシクロ [5. 2. 1. 0<sup>2,6</sup>] -デカー-8-エン-3-オキシエチル、



20

アクリル酸トリシクロ [5. 2. 1. 0<sup>2,6</sup>] -デカー-8-エン-4-オキシエチル

チル

など。

#### 【0055】

なお、一般式 (5) および/または (6) で表される分子内に環状オレフィン性2重結合を有する単量体を用いる場合、この環状オレフィン性2重結合は、アクリロイル基に比してラジカル重合反応性に乏しいため、重合反応後に共重合体分子内に残存する。必要に応じて、この環状オレフィン性2重結合を水素添加することが光学用フィルムとしたときの耐熱性および耐候性を向上させる点から好ましい場合がある。

30

#### 【0056】

上記アクリル系単量体の具体例のうち、アクリル酸トリシクロ [5. 2. 1. 0<sup>2,6</sup>] デカー-8-イル、アクリル酸トリシクロ [5. 2. 1. 0<sup>2,6</sup>] -デカー-3-イル、アクリル酸トリシクロ [5. 2. 1. 0<sup>2,6</sup>] -デカー-4-イル、アクリル酸トリシクロ [5. 2. 1. 0<sup>2,6</sup>] -デカー-10-イル、アクリル酸トリシクロ [5. 2. 1. 0<sup>2,6</sup>] デカー-8-メチル、アクリル酸トリシクロ [5. 2. 1. 0<sup>2,6</sup>] -デカー-3-メチル、アクリル酸トリシクロ [5. 2. 1. 0<sup>2,6</sup>] デカー-8-オキシエチル、アクリル酸トリシクロ [5. 2. 1. 0<sup>2,6</sup>] -デカー-3-オキシエチル、アクリル酸トリシクロ [5. 2. 1. 0<sup>2,6</sup>] -デカー-4-オキシエチル、アクリル酸トリシクロ [5. 2. 1. 0<sup>2,6</sup>] -

40

#### 【0057】

特に、アクリル酸トリシクロ [5. 2. 1. 0<sup>2,6</sup>] -デカー-8-イルが、低吸湿 (水) 性および耐熱性により優れた環状オレフィン系共重合体が得られるので好ましい。

#### <環状オレフィン系共重合体>

本発明で用いる環状オレフィン系共重合体において、上記構造単位 (A) と、上記構造単位 (B) との含有割合は、構造単位 (A) と (B) の合計を100モル%としたとき、通常、構造単位 (A) が30~50モル%、構造単位 (B) が70~50モル%であり、好ましくは構造単位 (A) が40~50モル%、構造単位 (B) が60~50モル%で、特に好ましくは構造単位 (A) が45~50モル%、構造単位 (B) が55~50モル%

50



である。構造単位 (A) が 30 モル % 未満であると、耐熱性や吸水性に問題が生じる場合がある。

#### 【0058】

また、構造単位 (A) を得るための上記環状オレフィン系単量体同士はラジカル反応により単独重合しないため、構造単位 (A) を 50 モル % 以上入れようとする、ラジカル重合以外の方法を用いなければならず、上記アクリル系単量体の反応率が低下し、得られる共重合体の収率が低下して生産性に問題が生じることがある。

#### 【0059】

上記環状オレフィン系単量体および上記アクリル系単量体をラジカル重合法で共重合するにあたり、ルイス酸を使用すると、アクリル系単量体の電子吸引力が高まり、アクリル系単量体の単独重合体の生成を抑制でき、また、環状オレフィン系単量体の反応性が向上するため、共重合反応の速度が向上して反応時間を短縮することができ、生産性上好ましい。

10

#### 【0060】

共重合に使用するルイス酸としては、たとえば、三塩化アルミニウム、エチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムクロリド、エトキシアルミニウムジクロリド、トリエチルアルミニウム、三沃化アルミニウム、三臭化アルミニウム、五塩化アンチモン、トリエチルアルミニウム、テトラエトキシジリコニウム、テトラートブトキシジリコニウム、テトラアセチルアセトンジリコニウム、四塩化スズ、三塩化アンチモン、三塩化鉄、四塩化チタン、二塩化亜鉛、二塩化水銀、二塩化カドミウム、三フッ化ホウ素、三塩化ホウ素、三臭化ホウ素、三沃化ホウ素および、これらのルイス酸と水との反応物などが挙げられる。これらは 1 種単独でも 2 種以上組み合わせても使用することができる。

20

#### 【0061】

これらのルイス酸のうち、エチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、トリエチルアルミニウム、三塩化アルミニウムを用いると、アクリル系単量体の単独重合体の生成が効果的に抑制できるため、交互共重合反応が促進され好ましい。特にエチルアルミニウムジクロリドを用いると、高分子量の強靱な環状オレフィン系共重合体を得られることから好ましい。

#### 【0062】

ルイス酸の使用量は、アクリル系単量体の総量を 100 モルとしたとき、通常、0.1 ~ 100 モルであり、好ましくは 0.5 ~ 50 モル、より好ましくは 1 ~ 20 モルである。ルイス酸の使用量が 0.1 モル未満であると、アクリル系単量体の単独重合体が副生し、得られる環状オレフィン系共重合体の成形品が白濁したり、光学的に不均一になるなどの欠陥を生じることがあるので好ましくない。また、ルイス酸使用量が 100 モルを超えるとルイス酸の除去工程が困難となり好ましくない。

30

#### 【0063】

本発明に使用する環状オレフィン系共重合体の合成にあたっては、本発明の効果を損なわない範囲において、上記の環状オレフィン系単量体およびアクリル系単量体以外の、共重合可能な単量体（以下、「共重合性単量体」という。）を併用してもよい。

40

かかる共重合性単量体としては、たとえば、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸 $\alpha$ -ブチル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸 $\alpha$ -エチルヘキシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸トリデシル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸イソステアリル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸 $\alpha$ -テトラヒドロフルフリル、メタクリル酸 $\alpha$ -ヒドロキシエチル、メタクリル酸 $\alpha$ -ヒドロキシプロピル、メタクリル酸 $\alpha$ -エトキシエチル、メタクリル酸 $\alpha$ -メトキシブチル、メタクリル酸メトキシジエチレングリコール、メタクリル酸 $\alpha$ -ブトキシエチル、メタクリル酸フェノキシエチル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸フェノキシエチル、メタクリル酸フェノキシポリエチレン、メタクリル酸 $\alpha$ -ニルフェノールエチレンオキサイド付加物、メタクリル酸 $\alpha$ -ヒドロキシ- $\beta$ -フェノキシプロピルなどのメタクリル酸エステル、ス

50

チレン、 $\alpha$ -メチルスチレンなどの芳香族ビニル化合物などが挙げられる。

【0064】

また、N-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-プロピルマレイミド、N-イソプロピルマレイミド、N-ブチルマレイミド、N-イソブチルマレイミド、N-t-ブチルマレイミド、N-ペンチルマレイミド、N-ヘキシルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-ヘプチルマレイミド、N-オクチルマレイミド、N-ノニルマレイミド、N-デシルマレイミド、N-ウンデシルマレイミド、N-ドデシルマレイミド、N-トリデシルマレイミド、N-テトラデシルマレイミド、N-ペンタデシルマレイミド、N-ヘキサデシルマレイミド、N-ヘプタデシルマレイミド、N-オクタデシルマレイミド、N-ノナデシルマレイミド、N-エイコシルマレイミド、N-フェニルマレイミド、N-ベンジルマレイミドなども挙げる事ができる。

10

【0065】

さらに、式： $R^{16}OCCOCH=CHCOOR^{17}$ （式中、 $R^{16}$ および $R^{17}$ は独立に炭素原子数1~20のアルキル基である）で示されるフマル酸エステルまたはマレイン酸エステル類が挙げられ、前記 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、t-ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、2-エチルヘキシル基、3, 5, 5-トリメチルヘキシル基などが挙げられる。これらの基のうち、メチル基、エチル基、イソプロピル基、イソブチル基、t-ブチル基、イソペンチル基、t-ペンチル基、シクロヘキシル基、2-エチルヘキシル基が好ましい。特に、イソプロピル基、イソブチル基、t-ブチル基、イソペンチル基、t-ペンチル基、シクロヘキシル基が好ましい。これら嵩高い置換基を有する共重合性単量体を用いると、重合の停止反応速度が小さくなり、より高分子量の環状オレフィン系共重合体が得られることから好ましい。

20

【0066】

また、アルキルオレフィン化合物も共重合性単量体として使用できる。具体的には、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-トリデセン、1-テトラデセン、1-ペンタデセン、1-ヘキサデセン、1-ヘプタデセン、1-オクタデセン、1-ノナデセン、1-エイコセン、1-ヘンエイコセン、1-ドデセン、イソブテン、2-メチル-1-ブテン、2-メチル-1-ペンテン、2-メチル-1-ヘキセン、2-メチル-1-ヘプテン、2-メチル-1-オクテン、2-メチル-1-ノネン、2-メチル-1-デセン、2-メチル-1-ウンデセン、2-メチル-1-ドデセン、2-メチル-1-トリデセン、2-メチル-1-テトラデセン、2-メチル-1-ペンタデセン、2-メチル-1-ヘキサデセン、2-メチル-1-ヘプタデセン、2-メチル-1-オクタデセン、2-メチル-1-ノナデセン、2-メチル-1-エイコセン、2-メチル-1-ヘンエイコセン、2-メチル-1-ドデセン、2-エチル-1-ブテン、2-エチル-1-ペンテン、2-エチル-1-ヘキセン、2-エチル-1-ヘプテン、2-エチル-1-オクテン、2-エチル-1-ノネン、2-エチル-1-デセン、2-エチル-1-ウンデセン、2-エチル-1-ドデセン、2-エチル-1-トリデセン、2-エチル-1-テトラデセン、2-エチル-1-ペンタデセン、2-エチル-1-ヘキサデセン、2-エチル-1-ヘプタデセン、2-エチル-1-オクタデセン、2-エチル-1-ノナデセン、2-エチル-1-エイコセン、2-エチル-1-ヘンエイコセン、2-エチル-1-ドデセン、2-プロピル-1-ペンテン、2-プロピル-1-ヘキセン、2-プロピル-1-ヘプテン、2-プロピル-1-オクテン、2-プロピル-1-ノネン、2-プロピル-1-デセン、2-プロピル-1-ウンデセン、2-プロピル-1-ドデセン、2-プロピル-1-トリデセン、2-プロピル-1-テトラデセン、2-プロピル-1-ペンタデセン、2-プロピル-1-ヘキサデセン、2-プロピル-1-ヘプタデセン、2-プロピル-1-オクタデセン、2-プロピル-1-ノナデセン、2-プロピル-1-エイコセン、2-プロピル-1-ヘンエイコセン、2-プロピル-1-ドデセンなどを挙げる事ができる。

30

40

【0067】

50

これらのうち、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、イソブテン、2-メチル-1-ブテン、2-メチル-1-ペンテン、2-メチル-1-ヘキセン、2-メチル-1-ヘプテン、2-メチル-1-オクテン、2-エチル-1-ブテン、2-エチル-1-ペンテン、2-エチル-1-ヘキセン、2-エチル-1-ヘプテン、2-エチル-1-オクテン、2-プロピル-1-ペンテン、2-プロピル-1-ヘキセン、2-プロピル-1-ヘプテン、2-プロピル-1-オクテンが好ましい。特に、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、イソブテン、2-メチル-1-ブテン、2-メチル-1-ペンテン、2-メチル-1-ヘキセン、2-エチル-1-ブテン、2-エチル-1-ペンテン、2-エチル-1-ヘキセン、2-プロピル-1-ペンテン、2-プロピル-1-ヘキセンが好ましい。特に好ましくはアリール水素を持たないイソブテンである。これらの共重合性単量体を用いると高分子量の環状オレフィン系共重合体が収率良く得られる。

10

# 【0068】

アルコキシル基含有アルキルオレフィンも共重合性単量体として使用できる。具体的には、メトキシエチレン、エトキシエチレン、プロポキシエチレン、イソプロポキシエチレン、ブチロキシエチレン、イソブチロキシエチレン、ペンチロキシエチレン、ヘキシロキシエチレン、ヘプチロキシエチレン、オクチロキシエチレン、ノニロキシエチレン、デシロキシエチレン、ウンデシロキシエチレン、ドデシロキシエチレン、トリデシロキシエチレン、テトラデシロキシエチレン、ペンタデシロキシエチレン、ヘキサデシロキシエチレン、ヘプタデシロキシエチレン、オクタデシロキシエチレン、ノナデシロキシエチレン、エイコシロキシエチレン、2-メトキシプロピレン、2-エトキシプロピレン、2-プロポキシプロピレン、2-イソプロポキシプロピレン、2-ブチロキシプロピレン、2-イソブチロキシプロピレン、2-ペンチロキシプロピレン、2-ヘキシロキシプロピレン、2-ヘプチロキシプロピレン、2-オクチロキシプロピレン、2-ノニロキシプロピレン、2-デシロキシプロピレン、2-ウンデシロキシプロピレン、2-ドデシロキシプロピレン、2-トリデシロキシプロピレン、2-テトラデシロキシプロピレン、2-ペンタデシロキシプロピレン、2-ヘキサデシロキシプロピレン、2-ヘプタデシロキシプロピレン、2-オクタデシロキシプロピレン、2-ノナデシロキシプロピレン、2-エイコシロキシプロピレン、2-メトキシ-1-ブテン、2-エトキシ-1-ブテン、2-プロポキシ-1-ブテン、2-イソプロポキシ-1-ブテン、2-ブチロキシ-1-ブテン、2-イソブチロキシ-1-ブテン、2-ペンチロキシ-1-ブテン、2-ヘキシロキシ-1-ブテン、2-ヘプチロキシ-1-ブテン、2-オクチロキシ-1-ブテン、2-ノニロキシ-1-ブテン、2-デシロキシ-1-ブテン、2-ウンデシロキシ-1-ブテン、2-ドデシロキシ-1-ブテン、2-トリデシロキシ-1-ブテン、2-テトラデシロキシ-1-ブテン、2-ペンタデシロキシ-1-ブテン、2-ヘキサデシロキシ-1-ブテン、2-ヘプタデシロキシ-1-ブテン、2-オクタデシロキシ-1-ブテン、2-ノナデシロキシ-1-ブテン、2-エイコシロキシ-1-ブテン、2-メトキシ-2-ブテン、2-エトキシ-2-ブテン、2-プロポキシ-2-ブテン、2-イソプロポキシ-2-ブテン、2-ブチロキシ-2-ブテン、2-イソブチロキシ-2-ブテン、2-ペンチロキシ-2-ブテン、2-ヘキシロキシ-2-ブテン、2-ヘプチロキシ-2-ブテン、2-オクチロキシ-2-ブテン、2-ノニロキシ-2-ブテン、2-デシロキシ-2-ブテン、2-ウンデシロキシ-2-ブテン、2-ドデシロキシ-2-ブテン、2-トリデシロキシ-2-ブテン、2-テトラデシロキシ-2-ブテン、2-ペンタデシロキシ-2-ブテン、2-ヘキサデシロキシ-2-ブテン、2-ヘプタデシロキシ-2-ブテン、2-オクタデシロキシ-2-ブテン、2-ノナデシロキシ-2-ブテン、2-エイコシロキシ-2-ブテンなどが挙げられる。

20

30

40

# 【0069】

これらのうち、メトキシエチレン、エトキシエチレン、プロポキシエチレン、イソプロポキシエチレン、ブチロキシエチレン、イソブチロキシエチレン、2-メトキシプロピレン、2-エトキシプロピレン、2-プロポキシプロピレン、2-イソプロポキシプロピレン

50

、2-ブチロキシプロピレン、2-イソブチロキシプロピレン、2-メトキシ-2-ブテン、2-エトキシ-2-ブテン、2-プロポキシ-2-ブテン、2-イソプロポキシ-2-ブテン、2-ブチロキシ-2-ブテン、2-イソブチロキシ-2-ブテンが好ましい。特に、メトキシエチレン、エトキシエチレン、プロポキシエチレン、イソプロポキシエチレン、ブチロキシエチレン、イソブチロキシエチレンが好ましい。これらの単量体を用いると高分子量の環状オレフィン系共重合体が収率良く得られる。

#### 【0070】

本発明に使用する環状オレフィン系共重合体の合成においては、公知のフリーラジカルを発生する有機過酸化化合物やアゾビス系のラジカル開始剤を用いることができる。

有機過酸化化合物の具体例としては、ジセチルパーオキサイド、ジベンゾイルパーオキサイド、ジイソブチロイルパーオキサイド、ジ(2,4-ジクロロベンゾイル)パーオキサイド、ジ(3,5,5-トリメチルヘキサノイル)パーオキサイド、ジオクタノイルパーオキサオド、ジラウロイルパーオキサイド、ジステアロイルパーオキサイド、ビス[4-(*m*-トルオイル)ベンゾイル]パーオキサイド、などのジアシルパーオキサイド類；

メチルエチルケトンパーオキサイド、シクロヘキサノンパーオキサイド、メチルシクロヘキサノンパーオキサイド、アセチルアセトンパーオキサイドなどのケトンパーオキサイド類；

過酸化水素、*t*-ブチルハイドロパーオキサイド、 $\alpha$ -クメンハイドロパーオキサイド、*p*-メンタンハイドロパーオキサイド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド、1,1,3,3-テトラメチルブチルハイドロパーオキサイド、*t*-ヘキシルハイドロパーオキサイドなどのハイドロパーオキサイド類；

ジ-*t*-ブチルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、ジラウリルパーオキサイド、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス(*t*-ブチルパーオキシ)ジイソプロピルベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキサン、*t*-ブチルクミルパーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3などのジアルキルパーオキサイド類；

*t*-ブチルパーオキシアセテート、*t*-ブチルパーオキシピバレート、*t*-ヘキシルパーオキシピバレート、1,1,3,3-テトラメチルブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート、2,5-ジメチル-2,5-ビス(2-エチルヘキサノイルパーオキシ)ヘキサン、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート、*t*-ヘキシルパーオキシ2-エチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシイソブチレート、*t*-ブチルパーオキシマレエート、*t*-ブチルパーオキシ3,5,5-トリメチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシラウレート、2,5-ジメチル-2,5-ビス(*m*-トルオイルパーオキシ)ヘキサン、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス(ネオデカノイルパーオキシ)ジイソプロピルベンゼン、クミルパーオキシネオデカノエート、1,1,3,3-テトラメチルブチルパーオキシネオデカノエート、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルパーオキシネオデカノエート、*t*-ヘキシルパーオキシネオデカノエート、*t*-ブチルパーオキシネオデカノエート、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、*t*-ヘキシルパーオキシベンゾエート、ビス(*t*-ブチルパーオキシ)イソフタレート、2,5-ジメチル-2,5-ビス(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、*t*-ブチルパーオキシ*m*-トルオイルベンゾエート、3,3',4,4'-テトラ(*t*-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノンなどのパーオキシエステル類；

1,1-ビス(*t*-ヘキシルパーオキシ)3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ビス(*t*-ヘキシルパーオキシ)シクロヘキサン、1,1-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、1,1-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)シクロドデカン、2,2-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)ブタン、*n*-ブチル4,4-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)バレレート、2,2-ビス(4,4-ジ-*t*-ブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパンなどのパーオキシケタール類；

*t*-ヘキシルパーオキシイソプロピルカーボネート、*t*-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、*t*-ブチルパーオキシ2-エチルヘキシルカーボネート、*t*-ブチルパーオキシアリルカーボネート、ジ-*n*-プロピルパーオキシカーボネート、ジソプロピルパーオキシカーボネート、ビス(4-*t*-ブチルシクロヘキシル)パーオキシカーボネート、ジ-2-エトキシエ

10

20

30

40

50

チルパーオキシカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシカーボネート、ジ-2-メトキシブチルパーオキシカーボネート、ジ(3-メチル-3-メトキシブチル)パーオキシカーボネートなどのパーオキシカーボネート類；その他、t-ブチルトリメチルシリルパーオキシサイドなどが挙げられる。

#### 【0071】

アゾビス系ラジカル重合開始剤の具体例としては、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスイソバレロニトリル、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、1,1'-アゾビス(シクロヘキサ-1-カルボニトリル)、2-(カルバモイルアゾ)イソブチロニトリル、2,2'-アゾビス[2-メチル-N-[1,1-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチル]プロピオンアミド]、2,2'-アゾビス[2-メチル-N-[2-(1-ヒドロキシブチル)]プロピオンアミド]、2,2'-アゾビス[2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)-プロピオンアミド]、2,2'-アゾビス[N-(2-プロペニル)-2-メチルプロピオンアミド]、2,2'-アゾビス(N-ブチル-2-メチルプロピオンアミド)、2,2'-アゾビス(N-シクロヘキシル-2-メチルプロピオンアミド)、2,2'-アゾビス[2-(5-メチル-2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]ジハイドロクロライド、2,2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]ジハイドロクロライド、2,2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]ジサルフェート・ジハイドレート、2,2'-アゾビス[2-(3,4,5,6-テトラヒドロピリミジン-2-イル)プロパン]ジハイドロクロライド、2,2'-アゾビス[2-[1-(2-ヒドロキシエチル)-2-イミダゾリン-2-イル]プロパン]ジハイドロクロライド、2,2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]、2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)ジハイドロクロライド、2,2'-アゾビス[N-(2-カルボキシエチル)-2-メチルプロピオンアミジン]、2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミドキシム)、ジメチル2,2'-アゾビスブチレート、4,4'-アゾビス(4-シアノペンタノイックアシッド)、2,2'-アゾビス(2,4,4-トリメチルペンタン)などが挙げられる。

#### 【0072】

これらの過酸化物およびアゾ系ラジカル開始剤のうち、好ましくは、10時間の半減期温度が70℃以下のアゾビスイソブチロニトリル、アゾビスイソバレロニトリル、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)などが好ましい。

また、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウムなどの過硫酸塩類もラジカル重合開始剤として用いることができる。

#### 【0073】

これらのラジカル開始剤は、単独で用いてもよいし、複数を組み合わせて用いてもよい。ラジカル開始剤の使用量は、全単量体合計量100モルに対して、0.01~5モル、好ましくは0.01~1モル、より好ましくは0.05~0.1モルである。ラジカル開始剤量が0.01モル未満だと単量体の反応率が低くなり生産上好ましくない。また、10モルを超えると得られる環状オレフィン系共重合体の分子量が小さくなり、靱性が低下することから好ましくない。

#### 【0074】

また、必要に応じて一分子中に少なくとも二つ以上のラジカル重合性基を有する架橋剤を使用することで強靱かつ高分子量の環状オレフィン系共重合体を得られる。

架橋剤の具体例としては、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリオキシエチル(メタ)アクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートトリ(メタ)アクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートジ(メタ)アクリレート、ビス(ヒドロキシメチル)トリシクロデカンジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAのエチレンオキシサイドまたはプロピレンオキシサイドの付加体であるジオールのジ

10

20

30

40

50

(メタ)アクリレート、水添ビスフェノール A のエチレンオキサイドまたはプロピレンオキサイドの付加体であるジオールのジ(メタ)アクリレート、ビスフェノール A のジグリシジルエーテルにヒドロキシ(メタ)アクリレート等のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートを付加させたエポキシ(メタ)アクリレート、ポリオキシアルキレン化ビスフェノール A のジ(メタ)アクリレート、p-またはm-ジビニルベンゼン、トリエチレングリコールジビニルエーテル、N, N' - 1, 6-ヘキサンジマレイミド、N, N' - 1, 3-ベンゼンジマレイミド、N, N' - 1, 4-ベンゼンジマレイミド、などが挙げられる。

#### 【0075】

1分子中に2つ以上のラジカル重合性基を有するモノマーの市販品としては、たとえば、KAYARAD-DPHA、KAYARAD R-604、DPCA-20、-30、-60、-120、HX-620、D-310、D-330（以上、日本化薬（株）製）ユビマーUV SA1002、SA2007（以上、三菱化学（株）製）、ビスコート #195、#230、#215、#260、#335HP、#295、#300、#700（大阪有機化学工業（株）製）、ライトアクリレート 4EG-A、9EG-A、NP-A、DCP-A、BP-4EA、BP-4PA、PE-3A、PE-4A、DPE-6A（以上、共栄社化学（株）製）、アロニックス M-208、M-210、M-215、M-220、M-240、M-305、M-309、M-315、M-325（以上、東亜合成（株）製）などが挙げられる。

#### 【0076】

これらの架橋剤は、単独で用いてもよいし、複数を組み合わせて用いてもよい。架橋剤の使用量は全単量体に対して10モル%以下であり、好ましくは5モル%以下である。特に好ましくは使用しない方が好ましい。架橋剤の使用量が10モル%を超えると不溶部が生成し、得られる環状オレフィン系共重合体の成形等が困難となる。

#### 【0077】

本発明に使用する環状オレフィン系共重合体を製造するには、公知の塊状重合法、溶液重合法、乳化重合法、または懸濁重合法のいずれをも採用することができるが、ルイス酸を使用する場合には、塊状重合法または溶液重合法を採用するのが好ましい。特に、分子量の制御がしやすい点で、溶液重合法が好ましい。

溶液重合法に用いられる溶媒としては、メタノール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸エチル、乳酸ブチル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ブチルセロソルブ、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、アセトニトリルなどが挙げられる。これらの溶媒は、単独でまたは二種以上を組み合わせて使用することができる。

#### 【0078】

また、溶媒の使用量は、全単量体を100重量部としたとき、500～10重量部以下、好ましくは200～10重量部以下、特に好ましくは100～10重量部以下である。溶媒の使用量が、全単量体100重量部に対して500重量部を超えると、高分子量の環状オレフィン系共重合体を得られず、得られる単量体の靱性が低下する場合がある。また、溶媒の使用量が、全単量体100重量部に対して10重量部未満であると、重合溶液の粘度が高く攪拌が困難となる場合があり、均一な重合体を得られにくいなど製造上の問題を生じる場合がある。

#### 【0079】

本発明に使用する環状オレフィン系共重合体を製造するに際しては、分子量を調整するために連鎖移動剤を使用することができる。連鎖移動剤の具体例としては、オクチルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、t-ドデシルメルカプタン、n-ヘキサデシルメルカプタン、n-テトラデシルメルカプタン、t-テトラデシルメルカプタンなどのメルカプタン類、テトラエチルチウラムスルフィド、四塩化炭素、臭化エチレン、ペンタンフェニルエタンなどの炭化水素類、またはアクロレイン、メタクロレイン、アリルアルコール、2-エチルヘキシルチオグリコール、 $\alpha$ -メチルスチレンジイマーなどが挙げられる。

## 【0080】

これらの連鎖移動剤は、一種単独で使用することも、あるいは二種以上を組み合わせることもできる。

連鎖移動剤の使用量は、全単量体を100重量部としたとき、5重量部以下、好ましくは1重量部以下、特に好ましくは用いない。連鎖移動剤が5重量部を超えて用いると高分子量の環状オレフィン系共重合体が得られないことがあり好ましくない。

## 【0081】

重合に際しては、予め真空脱気または窒素置換等により、系外に酸素を除外しておくことが適当である。通常、重合温度は $-50 \sim 200^{\circ}\text{C}$ の範囲、重合時間は1～100時間の範囲が好ましく、重合の暴走の防止、生産性の両面から、重合温度は $40 \sim 150^{\circ}\text{C}$ の範囲、重合時間は1～50時間の範囲がより好ましい。また、必要に応じて重合中ないし反応率が90%を越えた重合後期に昇温して、反応を完結してもよい。

## 【0082】

なお、ルイス酸を使用して本発明の環状オレフィン系共重合体を合成する場合、重合温度は通常 $0 \sim 70^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $20 \sim 50^{\circ}\text{C}$ である。このような温度で重合を行うことで、得られる環状オレフィン系共重合体の分子量が大きくなり、強靱な樹脂となる。

また、環状オレフィン系単量体として、トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカー-3, 8-ジエン等の環状オレフィン性2重結合を有する単量体を用いる場合は、水素添加触媒を用いて共重合体中のかかるオレフィン性2重結合を水素添加することが必要である。

## 【0083】

上記の場合でなくとも、本発明の環状オレフィン系共重合体の構造単位中にオレフィン性2重結合が残存する場合、必要に応じて水素添加触媒を用いて前記オレフィン性2重結合を水素添加してもよい。水素添加をした方が耐熱性や耐久性が向上し好ましい場合がある。

水素添加反応は、通常の方法、すなわち、オレフィン性2重結合を有する環状オレフィン系共重合体の溶液に水素添加触媒を添加し、これに常圧～300気圧、好ましくは3～200気圧の水素ガスを $0 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $20 \sim 180^{\circ}\text{C}$ で作用させることによって行うことができる。

## 【0084】

水素添加触媒としては、通常のオレフィン性化合物の水素添加反応に用いられるものを使用することができる。この水素添加触媒としては、不均一系触媒および均一系触媒が公知である。

不均一系触媒としては、パラジウム、白金、ニッケル、ロジウム、ルテニウムなどの貴金属触媒物質を、カーボン、シリカ、アルミナ、チタニアなどの担体に担持させた固体触媒を挙げることができる。また、均一系触媒としては、ナフテン酸ニッケル／トリエチルアルミニウム、ニッケルアセチルアセトナート／トリエチルアルミニウム、オクテン酸コバルト／n-ブチルリチウム、チタノセンジクロリド／ジエチルアルミニウムモノクロリド、酢酸ロジウム、クロロトリス(トリフェニルホスフィン)ロジウム、ジクロロトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム、クロロヒドロカルボニルトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム、ジクロロカルボニルトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウムなどを挙げることができる。触媒の形態は粉末でも粒状でもよい。

## 【0085】

これらの水素添加触媒は、通常、環状オレフィン系共重合体：水素添加触媒(重量比)が、 $1 : 1 \times 10^{-6} \sim 1 : 2$ の範囲の割合で使用される。

重合体を水素添加することによって、得られる水素添加重合体は優れた熱安定性を有するものとなり、二次加工時や製品としての使用時の加熱によって、その特性が劣化することを防止することができる。ここに、水素添加率は、通常50%以上、好ましくは80%以上、更に好ましくは95%以上である。

## 【0086】

本発明に使用する環状オレフィン系共重合体は、反応系から公知の方法により残存単量体

10

20

30

40

50

、溶媒を除去して単離される。また、使用したルイス酸等の金属化合物は、必要に応じて塩化水素、硫酸、リン酸等の無機酸、乳酸、酢酸、p-トルエンスルホン酸、リン酸エステル類等の有機酸を使用して除去される。

本発明に使用する環状オレフィン系共重合体のガラス転移温度 ( $T_g$ ) は  $80 \sim 300^\circ\text{C}$  であり、好ましくは  $140 \sim 200^\circ\text{C}$  である。 $T_g$  が  $80^\circ\text{C}$  未満であると耐熱性が不十分であり、自動車車載用等蓄熱しやすい部分に用いると熱変形し所望の特性を発現できなくなることがあり好ましくない。また、 $T_g$  が  $300^\circ\text{C}$  を超えると二次加工等が難しくなるため好ましくない。

#### 【0087】

本発明に使用する環状オレフィン系共重合体の全光線透過率は、JIS K 7105 (測定法 A) に準拠して測定した値が  $80\%$  以上 (試料厚:  $3\text{ mm}$ ) であることが好ましい。全光線透過率が  $80\%$  未満であると、光の損失が大きく所望の特性を発現できないことがあり好ましくない。

本発明に使用する環状オレフィン系共重合体は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定したポリスチレン換算の数平均分子量が  $5,000 \sim 1,000,000$  であることが好ましい。好ましくは、 $30,000 \sim 1,000,000$ 、さらに好ましくは  $50,000 \sim 500,000$  である。数平均分子量が  $5,000$  未満であると、共重合体の靱性が不十分であり成形物の強度に問題が生じることがある。また、数平均分子量が  $1,000,000$  を超えると二次加工が困難になることがある。

#### 【0088】

また本発明に使用する環状オレフィン系共重合体は、その応力光学係数 ( $C_R$ ) の絶対値が  $1,000\text{ Br}$  ( $\text{Br} = 10^{-12}\text{ Pa}^{-1}$ ) 以下であることが好ましく、さらに好ましくは絶対値で  $600\text{ Br}$  以下が望ましい。かかる  $C_R$  値の環状オレフィン系共重合体を用いることにより、成形品を作成した際、光学的な歪みが極めて小さい光学フィルムなどの光学部品を得ることができる。

#### 【0089】

なお、ここで  $C_R$  値とは種々の文献 (Polymer Journal, Vol. 27, No. 9, pp943-950 (1995)、日本レオロジー学会誌、Vol. 19, No. 2, pp93-97 (1991)) に記載された公知のものであり、ポリマーの流動状態での応力による位相差の発生程度を表す。本発明で用いる環状オレフィン系共重合体の  $C_R$  値が上記範囲にある場合には、溶液流延成形時に高度に応力がかかった場合でも、光学歪みの少ない成形品を得ることができるというメリットがある。

#### 【0090】

本発明に使用する環状オレフィン系共重合体中に含まれる残留金属やハロゲンイオンの量は、 $100\text{ ppm}$  以下、好ましくは  $50\text{ ppm}$  以下、特に好ましくは  $1\text{ ppm}$  以下であることが望ましい。前記含有量が、 $100\text{ ppm}$  を越えると黄変などの光学特性の低下が生じる等の問題が生じることがある。これら残留金属やハロゲン含有量は金属化合物の定量は、たとえば、原子吸光法など公知の方法で行うことができる。

#### 【0091】

また、光学的な点状欠点の発生を抑えることができ、高歩留まりで製品を得ることが可能とするために、本発明に使用する環状オレフィン系共重合体中には、ゲルが含まれていないことが当然に好ましい。仮に、ゲルが含まれている場合であっても、その許容される含有量は、環状オレフィン系共重合体  $10\text{ g}$  に対して、多くとも  $10$  個以下、好ましくは  $5$  個以下、特に好ましくは  $2$  個以下、最も好ましくは  $0$  個であるのが望ましい。ゲル含有量が環状オレフィン系共重合体  $10\text{ g}$  に対して  $10$  個を超える場合には、本発明の光学フィルムとした際に、光学的な点状欠点が発生しやすくなる問題がある。

#### 【0092】

ゲルの測定は、 $25^\circ\text{C}$  の温度で、本発明に使用する環状オレフィン系共重合体を溶解できる溶媒を使用して、濃度  $1\%$  になるように溶解し、この溶液を孔径  $0.5\text{ }\mu\text{m}$  のメンブレンフィルター (アドバンテック東洋 (株) 製) を用いてろ過し、ろ過後に溶液の  $3$  倍量の

10

20

30

40

50



溶媒をろ過してからろ過後のフィルターを乾燥した後、電気加熱炉にて260℃、30分の条件で焼成し、茶色に変色したゲル量をカウントすることにより行うことができる。

#### 【0093】

さらに、本発明に使用する環状オレフィン系共重合体中には、透明欠陥のほか、光学材料とした場合に、視覚欠陥、視覚異常あるいは動作異常の原因となる異物が、可能な限り少なく、実質上存在しないことが好ましく、環状オレフィン系共重合体10gに対して、50μm以上の異物が0個、好ましくは30μm以上の異物が0個、特に好ましくは20μm以上の異物が0個であるのが望ましい。

#### 【0094】

異物量の測定は、本発明に使用する環状オレフィン系共重合体10gを0.5μmのフィルターで6時間以上循環濾過したクリーンな溶媒に溶解し、0.1μmのメンブレンフィルターで濾過し、捕集された溶媒不溶物を捕集し、さらに実体顕微鏡にて20μm以上の異物個数を計数することにより行うことができる。

10

#### 成形用樹脂材料

本発明で用いる成形用樹脂材料は、上記環状オレフィン系重合体を含むものであって、溶媒を除いた本発明に係る成形用樹脂材料は、上記環状オレフィン系共重合体のみであってもよく、本発明の効果を損なわない範囲で上記環状オレフィン系共重合体と、他の成分とを含有してもよい。

#### 【0095】

本発明で用いる成形用樹脂材料は、本発明の効果を損なわない範囲において酸化防止剤等を含むこともできる。

20

添加できる酸化防止剤の具体例としては、たとえば、以下の化合物を挙げることができるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、4, 4'-チオビス-(6-*t*-ブチル-3-メチルフェノール)、1, 1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-*t*-ブチルフェニル)ブタン、3, 9-ビス-[2-{3-(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ}-1, 1-ジメチルエチル]-2, 4, 8, 10-テトラオキスピロ[5, 5']ウンデカン、2, 2'-ジオキシ-3, 3'-ジ-*t*-ブチル-5, 5'-ジメチルフェニルメタン、2, 2'-ジオキシ-3, 3'-*t*-ブチル-5, 5'-ジエチルフェニルメタン、2, 2'-メチレンビス(4-エチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2, 5-ジ-*t*-ブチルヒドロキノン、テトラキス[メチレン-3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、オクタデシル-3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼンなどのフェノール系酸化防止剤；

30

トリス(4-メトキシ-3, 5-ジフェニル)ホスファイト、トリス(2, 4-*t*-ブチルフェニル)ホスファイト、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、テトラキス(2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル)-4, 4'-ビフェニレンジホスファイト、テトラキス(2, 4-ジ-*t*-ブチル-5-メチルフェニル)-4, 4'-ビフェニレンジホスファイト、ビス(2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 4-ジ-クミルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイトなどのリン系酸化防止剤など。本発明ではこれらの酸化防止剤が好適に使用可能であり、これらの酸化防止剤の1種または2種以上を添加することができる。

40

#### 【0096】

本発明で使用する成形用樹脂材料には、これらの酸化防止剤のうち、テトラキス[メチレン-3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼンおよびトリス(2, 4-*t*-ブチルフェニル)ホスファイト、テ

50

トラキス（２，４－ジ－ｔ－ブチル－５－メチルフェニル）－４，４’－ビフェニレンジホスファイト、ビス（２，４－ジ－クミルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイトを使用することが特に好ましい。

【００９７】

これにより、シクロオレフィン系付加重合体の熱安定性および酸化安定性を向上させることができ、たとえば光学用フィルムとして使用されたときに劣化を効果的に抑制することができる。

酸化防止剤は、環状オレフィン系共重合体１００重量部に対して、通常その総量で、０．０１～５重量部、好ましくは０．１～３重量部添加されることが好ましい。酸化防止剤の添加量が過少である場合には、実使用状態での酸化防止付与の効果が不十分であり、一方、当該添加量が過多である場合には、ブリードアウトにより外観や光学特性の低下を招くことがある。

【００９８】

また、本発明に使用する成形用樹脂材料は、本発明の効果を損なわない範囲において、その他の添加剤を含むこともできる。他の添加剤の具体例としては、たとえば紫外線吸収剤、離型剤、難燃剤、抗菌剤、レベリング剤、木粉、カップリング剤、石油樹脂、可塑剤、着色剤、滑剤、帯電防止剤、シリコーンオイル、発泡剤、粘着付与剤などの公知の添加剤を挙げることができる。これらは適宜配合することができる。

【００９９】

紫外線吸収剤の具体例としては、たとえば２－（２’－ヒドロキシ－５’－メチルフェニル）ベンゾトリアゾール、２－（２－ヒドロキシ－３’－ｔ－ブチル－５’－メチルフェニル）－５－クロロベンゾトリアゾール、２－（２－ヒドロキシ－３’，５’－ジ－ｔ－ブチルフェニル）－５－クロロベンゾトリアゾール、２－〔２’－ヒドロキシ－３’－（３″，４″，５″，６″－テトラヒドロフタルイミドメチル）５’－メチルフェニル〕ベンゾトリアゾール、２，２’－メチレンビス〔４－（１，１，３，３－テトラメチルブチル）－６－〔（２Ｈ－ベンゾトリアゾール－２－イル）フェノール〕〕、２－（２Ｈ－ベンゾトリアゾール－２－イル）－４，６－ビス（１－メチル－１－フェニルエチル）フェノール、２，４－ジヒドロキシベンゾフェノン、２，２’－ジヒドロキシ－４，４’－メトキシベンゾフェノン、〔（４－メチルフェニル）メチレン〕プロパンジオイックアシッドジメチルエステル、〔（４－ｔ－ブチルフェニル）メチレン〕プロパンジオイックアシッドジメチルエステル、〔（４－メトキシフェニル）メチレン〕プロパンジオイックアシッドジメチルエステル、〔（４－エチルフェニル）メチレン〕プロパンジオイックアシッドジエチルエステル、〔（４－プロモフェニル）メチレン〕プロパンジオイックアシッドビス（４－メチルフェニル）エステル、〔〔４－（フェノキシ）フェニル〕メチレン〕プロパンジオイックアシッドエチルフェニルエステル、〔（４－プロモフェニル）メチレン〕プロパンジオイックアシッドジエチルエステル、〔（４－プロモフェニル）メチレン〕プロパンジオイックアシッドビス（２，４－ジメチルフェニル）エステル、〔（４－メトキシフェニル）メチレン〕プロパンジオイックアシッドビス（２，４－ジメチルフェニル）エステル、〔（４－シクロヘキシルフェニル）メチレン〕プロパンジオイックアシッドジメチルエステル、〔（４－イソプロピルフェニル）メチレン〕プロパンジオイックアシッドジメチルエステルなどを挙げることができる。

【０１００】

離型剤の例としては、パラフィンオイル類、シリコーンオイル類、フッ素系化合物、アルカリ金属－脂肪酸化合物、アルカリ土類金属－脂肪酸化合物、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリスチレン、アルキルスルホン酸の金属塩、高級脂肪酸、脂肪酸－アミド化合物、グリセリン－脂肪酸エステル類、ポリグリセリン－脂肪酸エステル類など公知の物が使用可能である。

【０１０１】

これらの中でも、耐熱性との観点から、アルキルスルホン酸の金属塩、グリセリン脂肪酸エステル類あるいはポリグリセリン－脂肪酸エステル類が好ましく使用される。

10

20

30

40

50

また、本発明で用いる成形用樹脂材料は、たとえば着色した光学用フィルムを製造する場合には、必要に応じて色素系や顔料系の着色剤を任意量含むことができる。

#### 【0102】

さらに、本発明で用いる成形用樹脂材料には、光学用フィルムの表面平滑性を向上させるためにレベリング剤を添加してもよい。レベリング剤としては一般的なレベリング剤を何れも使用できるが、たとえば、フッ素系ノニオン界面活性剤、特殊アクリル樹脂系レベリング剤、シリコン系レベリング剤などが挙げられ、これらの1種または2種以上を添加することができる。

#### 【0103】

またさらに、本発明で用いる成形用樹脂材料は、たとえば光拡散機能を有する光学用フィルムを製造する場合には、本発明に係る環状オレフィン系共重合体と非相溶の樹脂を含んでいてもよく、また、フィラーを含んでいてもよい。

本発明で用いる成形用樹脂材料が、非相溶の樹脂を含有する場合、非相溶の樹脂としては、本発明に係る環状オレフィン系共重合体との屈折率差が、通常0.00001以上、好ましくは0.0001以上、さらに好ましくは0.001以上、特に好ましくは0.01以上のものを選択して使用するのが望ましい。屈折率差が0.00001未満であると良好な光拡散機能が期待できにくい。

#### 【0104】

成形用樹脂材料が非相溶の樹脂を含有する場合、成形用樹脂材料を溶媒と混合し、溶液流延・乾燥して得られるフィルム中における非相溶の樹脂の数平均粒子径が、通常は0.01~1000 $\mu\text{m}$ 、好ましくは0.05~500 $\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは0.1~100 $\mu\text{m}$ 、特に好ましくは0.5~50 $\mu\text{m}$ の範囲であるのが望ましい。このような範囲にある場合には、広い波長範囲において良好な光拡散効果を発揮することができる。上記数平均粒子径が0.01 $\mu\text{m}$ 未満であると良好な光拡散機能が期待できにくく、一方、1000 $\mu\text{m}$ を超えた場合には光線透過率が著しく低下したり、フィルムの厚み精度や表面性に悪影響することがあるために好ましくない。

#### 【0105】

なお、非相溶の樹脂の添加量は、製造する光学用フィルムに要求される透明性と光拡散の性能により変化するが、本発明に係る環状オレフィン系共重合体100重量部に対し、通常は0.001~100重量部、好ましくは0.01~70重量部、さらに好ましくは0.1~50重量部、特に好ましくは1~25重量部である。添加量が0.001重量部未満であると、良好な光拡散機能が期待できにくい。また、添加量が100重量部以上になると光線透過率が著しく低下するために好ましくない。

#### 【0106】

また、本発明で用いる成形用樹脂材料が、フィラーを含有する場合、フィラーとしては、市販の無機フィラーや微細な熱硬化性樹脂などの有機フィラー等を任意に使用することができる。また、そのフィルム中における数平均粒子径および添加量は、上記非相溶の樹脂を添加する場合と同様である。

また、本発明で用いる成形用樹脂材料としては、2種類以上の環状オレフィン系共重合体あるいはその組成物をブレンドして使用することも可能である。ブレンドはペレットの状態で混合、溶液の状態で混合、熱可塑性の混合機、たとえば押出機などで予め混合することができる。

#### 【0107】

本発明で用いる成形用樹脂材料は、透明性あるいは耐熱性などの性能を損なわない限り、公知の他の重合体との組成物であってもよい。本発明で使用可能な他の重合体としては、スチレン系樹脂、オレフィン系樹脂、アクリル系樹脂、エステル系樹脂、開環環状オレフィン樹脂などの樹脂類、スチレン系エラストマー、 $\alpha$ -オレフィン系エラストマー、水添ジエン系エラストマーなどのエラストマー類、 $C_6$ ないし $C_9$ 等の留分を熱重合、場合によって水素添加して得られる石油樹脂類などが挙げられる。

#### 【0108】

10

20

30

40

50

### 光学用フィルム

本発明の光学用フィルムは、上記の成形用樹脂材料を用いて、溶液流延法（溶剤キャスト法）によりフィルムもしくはシート状に成形することにより得られる。本発明の光学用フィルムは、溶液流延法により得ることで、膜厚の均一性及び表面平滑性が良好になる。

#### 【0109】

溶液流延法としては、たとえば、本発明に係る成形用樹脂材料を溶媒に溶解または分散させて適度の濃度の液にし、適当なキャリアー上に注ぐかまたは塗布し、これを乾燥した後、キャリアーから剥離させる方法が挙げられる。なお、成形用樹脂材料の溶液に含まれる、本発明に係る環状オレフィン系共重合体としては、合成反応後溶媒を除去して得られたものを使用してもよく、合成反応後の本発明の環状オレフィン系共重合体を含む反応溶液を使用してもよい。

10

#### 【0110】

本発明の成形用樹脂材料を溶媒に溶解または分散させる際には、該樹脂材料の濃度を、通常は0.1～90重量%、好ましくは1～50重量%、さらに好ましくは10～35重量%にする。該樹脂の濃度を0.1重量%未満にすると、フィルムの厚みを確保することが困難になる、また、溶媒蒸発にともなう発泡等によりフィルムの表面平滑性が得にくくなる等の問題が生じる。一方、90重量%を超えた濃度にするると溶液粘度が高くなりすぎて得られる光学用フィルムの厚みや表面が均一になりにくくなるために好ましくない。

#### 【0111】

また、室温での上記溶液の粘度は、通常は1～1,000,000 mP・s、好ましくは10～100,000 mP・s、さらに好ましくは100～50,000 mP・s、特に好ましくは1,000～40,000 mP・sである。

20

使用する溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族系溶媒、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、1-メトキシ-2-プロパノール等のセロソルブ系溶媒、ジアセトンアルコール、アセトン、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、4-メチル-2-ペンタノン等のケトン系溶媒、乳酸メチル、乳酸エチル等のエステル系溶媒、シクロヘキサノン、エチルシクロヘキサノン、1,2-ジメチルシクロヘキサノン等のシクロオレフィン系溶媒、2,2,3,3-テトラフルオロ-1-プロパノール、塩化メチレン、クロロホルム等のハロゲン含有溶媒、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系溶媒、1-ペンタノール、1-ブタノール等のアルコール系溶媒を挙げることができる。

30

#### 【0112】

また、上記以外でも、SP値（溶解度パラメーター）が通常10～30（MPa<sup>1/2</sup>）、好ましくは10～25（MPa<sup>1/2</sup>）、さらに好ましくは15～25（MPa<sup>1/2</sup>）、特に好ましくは15～20（MPa<sup>1/2</sup>）の範囲の溶媒を使用すれば、表面均一性と光学特性の良好な光学用フィルムを得ることができる。

上記溶媒は単独で若しくは複数を混合して使用することができる。その場合には、混合系としたときのSP値の範囲を上記範囲内とすることが好ましい。このとき、混合系でのSP値の値は、重量比で予測することができ、例えば二種の混合ではそれぞれの重量分率をW1、W2、SP値をSP1、SP2とすると混合系のSP値は下記式：

$$SP \text{ 値} = W1 \cdot SP1 + W2 \cdot SP2$$

40

により計算した値として求めることができる。

#### 【0113】

上記の混合系を使用する際、本発明の環状オレフィン系共重合体に対する良溶媒と貧溶媒を組み合わせると、光拡散機能を有する光学用フィルムを得ることができる。具体的には、本発明の環状オレフィン系共重合体、良溶媒および貧溶媒のSP値をそれぞれ（SP値：本発明の環状オレフィン系共重合体）、（SP値：良溶媒）および（SP値：貧溶媒）と規定すると、（SP値：本発明の環状オレフィン系共重合体）と（SP値：良溶媒）の差が好ましくは7以下、さらに好ましくは5以下、特に好ましくは3以下の範囲であり、かつ、（SP値：本発明の環状オレフィン系共重合体）と（SP値：貧溶媒）の差が好ましくは7以上、さらに好ましくは8以上、特に好ましくは9以上であり、（SP値：良溶

50

媒)と(SP値:貧溶媒)の差が好ましくは3以上、より好ましくは5以上、さらに好ましくは7以上とすることにより、得られる光学用フィルムに光拡散機能を付与することができる。

【0114】

なお、貧溶媒の混合溶媒中にしめる割合は、好ましくは50重量%以下、さらに好ましくは30重量%以下、特に好ましくは15重量%以下、最も好ましくは10重量%以下である。また、貧溶媒の沸点と良溶媒の沸点の差は好ましくは1℃以上、さらに好ましくは5℃以上、特に好ましくは10℃以上、最も好ましくは20℃以上であり、特に貧溶媒の沸点が良溶媒の沸点より高いことが好ましい。

【0115】

本発明の環状オレフィン系共重合体を溶媒で溶解する場合、室温でも高温でもよい。十分に攪拌することにより均一な溶液が得られる。

本発明の光学用フィルムを溶剤キャスト法により製造する方法としては、上記溶液をダイスやコーターを使用して金属ドラム、スチールベルト、ポリエチレンテレフタレート(PET)やポリエチレンナフタレート(PEN)等のポリエステルフィルム、テフロン(R)ベルトなどの基材の上に塗布し、その後溶媒を乾燥して基材よりフィルムを剥離する方法が一般に挙げられる。また、スプレー、ハケ、ロールスピンコート、デッピングなどで溶液を基材に塗布し、その後溶媒を乾燥して基材よりフィルムを剥離することにより製造することもできる。なお、繰り返し塗布することで厚みや表面平滑性等を制御してもよい。

【0116】

また、ポリエステルフィルムを使用する場合には、表面処理されたフィルムを使用してもよい。表面処理の方法としては、一般的に行われている親水化処理方法、例えばアクリル系樹脂やスルホン酸塩基含有樹脂をコーティングやラミネートにより積層する方法、あるいは、コロナ処理等によりフィルム表面の親水性を上げる方法等が挙げられる。

【0117】

また、上記溶液を塗布する基材、例えば金属ドラム、スチールベルト、ポリエステルフィルム等の表面にサンドマット処理やエンボス処理を施したものを使用すると、フィルムの表面に上記処理による凹凸が転写して、良好な光拡散機能を有する本発明の光学用フィルムを製造することができる。

上記のようにして光拡散機能を付与する場合は、低波長から高波長までの光の透過率を安定して維持する特性から、一定の大きさで凹凸を付けることが好ましい。この時の凹凸の形状については、凹凸を付ける手法に左右されるために特に制約は無いが、通常は表面粗さ(中心線平均粗さ:Ra)が0.001~100μm、好ましくは0.005~10μm、さらに好ましくは0.01~1μm、特に好ましくは0.05~1μmである。Raの値が0.001μm未満あるいは100μmを超えると、良好な光拡散機能が期待できにくい。なお、フレネルレンズのようなレンズ機能を付与する場合は、Raの値が100μmを超えることがあってもよい。

【0118】

また、光拡散機能を有する本発明の光学用フィルムは、非相溶の樹脂やフィラーを含む成形用樹脂材料を溶媒に溶解または分散させた溶液を、基材に塗布し溶媒を乾燥させる方法によっても製造することができる。

溶液流延法の乾燥工程については、特に制限はなく、一般的に用いられる方法、例えば多数のローラーを介して乾燥炉中を通過させる方法等で実施することができるが、乾燥工程において溶媒の蒸発に伴い気泡が発生すると、フィルムの特性を著しく低下させるので、これを避けるために、乾燥工程を2段以上の複数工程とし、各工程での温度あるいは風量を制御することが好ましい。

【0119】

本発明では、上述の溶液流延法により成形されたフィルムを、本発明の光学用フィルムとして好適に用いることができる。また、本発明の光学用フィルムは、溶液流延法による成

形の後、必要に応じて二次加工を施したものであってもよい。二次加工としては、熱プレス加工、エンボス加工、1軸もしくは2軸延伸、印刷、機械的切削・研磨、エッチング、スパッタもしくは蒸着などの加工が挙げられ、公知の方法が適用できる。このような二次加工は、溶液流延成形と連続して実施してもよく、溶液流延成形後所定の大きさにカットした後実施してもよい。

#### 【0120】

本発明の光学用フィルム中の残留溶媒量は、通常は10重量%以下、好ましくは5重量%以下、さらに好ましくは1重量%以下、特に好ましくは0.5重量%以下である。ここで、残留溶媒量が10重量%以上であると、実際に該光学用フィルムを使用したときに経時による寸法変化が大きくなり好ましくない。また、残留溶媒によりT<sub>g</sub>が低くなり、耐熱性も低下することから好ましくない。

10

#### 【0121】

溶液流延法により成形されたフィルムを、後述するようにさらに延伸加工する場合には、溶液流延法により成形されたフィルム中の残留溶媒量を上記範囲内で適宜調節すると、延伸加工が好適に行えて好ましい場合がある。具体的には、溶液流延法により成形されたフィルム中の残留溶媒量を、通常10～0.1重量%、好ましくは5～0.1重量%、さらに好ましくは1～0.1重量%に制御し、溶媒を微量残留させることで、延伸配向時の位相差が安定して均一に発現し、延伸加工が容易になる場合がある。

#### 【0122】

本発明の光学用フィルムは、フィルム強度を向上させる目的や任意の収縮性をもたせる目的で、上記のように溶液流延法により成形されたフィルムを延伸加工して得ることができる。延伸加工は、具体的には、公知の一軸延伸法あるいは二軸延伸法により行うことができる。すなわち、テンター法による横一軸延伸法、ロール間圧縮延伸法、周達の異なるロールを利用する縦一軸延伸法等あるいは横一軸と縦一軸を組合わせた二軸延伸法、インフレーション法による延伸法等を用いることができる。

20

#### 【0123】

一軸延伸法の場合、延伸速度は通常は1～5000%/分であり、好ましくは50～1000%/分であり、さらに好ましくは100～1000%/分であり、特に好ましくは100～500%/分である。

二軸延伸法の場合、同時2方向に延伸を行う場合や一軸延伸後に最初の延伸方向と異なる方向に延伸処理する場合がある。この時、2つの延伸軸の交わり角度は、所望する特性により決定されるため特に限定はされないが、通常は120～60度の範囲である。また、延伸速度は各延伸方向で同じであってもよく、異なってもよく、通常は1～5000%/分であり、好ましくは50～1000%/分であり、さらに好ましくは100～1000%/分であり、特に好ましくは100～500%/分である。

30

#### 【0124】

延伸加工温度は、特に限定されるものではないが、本発明の成形用樹脂材料のガラス転移温度T<sub>g</sub>を基準として、通常はT<sub>g</sub>±30℃、好ましくはT<sub>g</sub>±10℃、さらに好ましくはT<sub>g</sub>-5～T<sub>g</sub>+10℃の範囲である。延伸加工温度を前記範囲内とすると、延伸ムラの発生を抑制できるため好ましい。

40

延伸倍率は、所望する特性により決定されるため特に限定はされないが、通常は1.01～10倍、好ましくは1.1～5倍、さらに好ましくは1.1～3倍である。延伸倍率が10倍以上の場合、分子配向の制御が困難になる場合がある。

#### 【0125】

延伸加工したフィルムは、そのまま冷却してもよいが、T<sub>g</sub>-20℃～T<sub>g</sub>の温度雰囲気下に少なくとも10秒以上、好ましくは30秒～60分、さらに好ましくは1分～60分静置されることが好ましい。これにより、強度や収縮性等の特性の経時変化が少なく安定した光学用フィルムが得られる。

延伸加工を施さない本発明の光学用フィルムの加熱による寸法収縮率は、100℃における加熱を500時間行った場合に、通常5%以下、好ましくは3%以下、さらに好ましく

50

は1%以下、特に好ましくは0.5%以下である。

【0126】

本発明の光学用フィルムの厚さは、通常は0.1~3000 $\mu\text{m}$ 、好ましくは0.1~1000 $\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは1~500 $\mu\text{m}$ 、最も好ましくは5~300 $\mu\text{m}$ である。0.1 $\mu\text{m}$ 未満の厚みの場合実質的にハンドリングが困難となる。一方、3000 $\mu\text{m}$ 以上の場合、ロール状に巻き取ることが困難になる。

本発明の光学用フィルムの厚み分布は、通常は平均値に対して $\pm 20\%$ 以内、好ましくは $\pm 10\%$ 以内、さらに好ましくは $\pm 5\%$ 以内、特に好ましくは $\pm 3\%$ 以内である。また、1cmあたりの厚みの変動は、通常は10%以下、好ましくは5%以下、さらに好ましくは1%以下、特に好ましくは0.5%以下であることが望ましい。かかる厚み制御を実施することにより、光学用フィルムとして好適な特性を発現することができる。

10

【0127】

本発明の光学用フィルムは、液晶ディスプレイ、有機ELディスプレイ、タッチパネルあるいは電子ペーパー等の平面表示装置の電極基板として用いられる透明導電基板、反射防止フィルム、偏光板、レンズフィルムあるいは拡散フィルム等の光学フィルムとして有用である。また、液晶ディスプレイ用のバックライトやフロントライトに使用される導光板、あるいはOHPなどに使用されるフレネルレンズなどにも有用である。

【0128】

本発明の光学用フィルムは、単独で用いてもよく、複数個組み合わせても用いてもよく、本発明の光学用フィルム以外の部材と組み合わせて用いてもよい。

20

本発明の光学用フィルムは、単層で用いてもよいが、2層以上の積層体として用いてもよい。積層体として用いる場合には、本発明の光学用フィルムのみを積層してもよく、本発明の光学用フィルムと他の素材を積層してもよい。

【0129】

積層体を形成する場合には、公知の方法で各層を接着することが可能である。すなわち、熱融着、超音波融着、高周波融着などの融着法、紫外線、熱、放射線などで硬化する公知の接着剤を利用する方法等が挙げられる。また、融着あるいは接着される面は、公知のプライマーを塗布しても良く、コロナ放電処理、プラズマ処理などを行ってもよい。積層体を形成する場合、積層、印刷あるいは表面形状の付与、目的の大きさへの切削の順番は特に限定されない。

30

【0130】

本発明の光学用フィルムを、積層型光学部品として用いる場合など、他素材と組み合わせて光学部品を形成する場合、他素材としては、所望の特性に合わせて適宜選択したものをを用いることができ、有機系化合物もしくは重合体、無機物質やこれらを含む組成物などをいずれも用いることができる。

具体的には、たとえば本発明の光学用フィルムと、他素材とを積層して光学部品を形成する場合には、他素材としては、ハードコート材、反射防止材、液晶などの有機系化合物もしくは組成物、環状オレフィン系開環重合体もしくはその水素添加物、付加重合型環状オレフィン系重合体、脂肪族系オレフィン樹脂、アクリル系重合体、ポリカーボネート系樹脂、液晶ポリマーなどの有機系重合体もしくは組成物、ソーダガラスや石英ガラスなどの無機物質もしくは組成物などの市販もしくは公知の素材を使用することができる。

40

【0131】

本発明の光学用フィルムは、少なくとも片面に、反射防止機能を有することも好ましい。反射防止機能を有する本発明の光学用フィルムは、たとえば、本発明に係る成形用樹脂材料から得られたフィルムへの、反射防止剤との積層、 $\text{SiO}_2$ や $\text{TiO}_2$ などの蒸着による反射防止膜の形成などによって得ることができる。

また、本発明の光学用フィルムは、少なくとも片面に透明導電性層を有することも好ましい。透明導電性層を有する本発明の光学用フィルムは、たとえば、本発明に係る成形用樹脂材料から得られたフィルムへの、透明導電性フィルムとの積層、ITOなどの蒸着による透明導電性層の形成などによって得ることができる。

50

## 【0132】

本発明の光学用フィルムは、透明性が高く、低複屈折であるなど光学特性に優れ、他素材との密着性・接着性に優れ、耐熱性や耐湿性等の耐久性が高く、さらに優れた二次加工性を有する。このため本発明の光学用フィルムは、光学用部品、とりわけ、偏光板の保護フィルム、あるいは透明導電基板および導光板など平面ディスプレイ用の光学部品に好適に用いることができる。

## 【0133】

また、本発明に係る光学用フィルムを用いて得られる本発明の液晶用基板や透明導電基板、偏光板保護フィルムは、従来公知のものと比べて、特に低複屈折であるところに特徴があり、たとえば、光学特性に対する要求が厳しい高性能の液晶ディスプレイへの応用も容易である。さらに、本発明に係る光学用フィルムを用いて得られる本発明の透明導電基板は、非常に低複屈折のものであり、ガラス基板の代替として好適に用いることができる。

10

## 【0134】

## 【発明の効果】

本発明の光学用フィルムは、特定の環状オレフィン系共重合体を含む成形用樹脂材料を溶液流延法により加工することで製造され、高透明かつ低複屈折で光学特性に優れ、優れた機械強度を有し、耐熱性や耐湿性等の耐久性にも優れる。また、本発明の光学用フィルムは、他素材との密着性、接着性にも優れ、印刷、接着あるいは各種コーティングに対する密着適性等の優れた二次加工性を有する。このため、本発明の光学用フィルムは、光学用部品、とりわけ、透明導電基板および導光板など平面ディスプレイ用の光学部品に好適に使用できる。

20

また、本発明の光学部品、または透明導電基板は、高い透明性、低複屈折および低光学歪みなどの優れた光学特性を有すると共に、高温および／または高湿条件下における優れた耐久性および耐光性を有し、機械的強度にも優れる。

## 【0135】

## 【実施例】

以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、以下において、「部」および「%」は、特に断りのない限り「重量部」および「重量%」を意味する。

## &lt;測定方法・評価方法&gt;

30

以下の調製例、実施例および比較例で得られた、樹脂（共重合体）およびその成形体の各性状の測定および評価は、下記の方法により行った。

## ・反応率の測定：

事前に計量したアルミホイルに重合後の溶液を1.0g採取して、220℃×30分のホットプレートを用いて揮発分を揮発させ固形分濃度を求めた。次いで、下式に従い単量体のコンバージョンを測定した。

$$\left\{ \text{固形分濃度} \times \text{溶液の総重量} - (\text{仕込みルイス酸の重量} + \text{仕込みラジカル開始剤の重量}) \right\} / \text{仕込み単量体の重量} \times 100 (\%)$$

・数平均分子量(M<sub>n</sub>)、重量平均分子量(M<sub>w</sub>)の測定：

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（トーソー社製）HLC8220（ポリスチレン換算）により測定した。

40

・ガラス転移温度(T<sub>g</sub>)：

示差走査熱量計（セイコーインスツルメンツ社製）DSC6200を用いて昇温速度20℃/minで測定した。

## ・共重合体組成：

共重合体300mg、クロムアセチルアセトナート100mgを重水素化クロロホルム3.3gに溶解。<sup>13</sup>C-NMR、または<sup>1</sup>H-NMR（Bruker社製、AVANCE500、500MHz）により求めた。

## 【0136】

<sup>13</sup>C-NMRによる測定条件：inverse gate-decoupling法、フリ

50



ップ角 30 度、パルス間隔 1. 6 秒。

$^1\text{H}$ -NMR による測定条件: non-decoupling 法、フリップ角 30 度、パルス間隔 8 秒。

上記いずれの方法においても、積分値により共重合組成を算出した。

#### ・残留アルミニウム量:

共重合体 2. 000 g を秤量し、30 ml の磁性るつぼに入れ、1 時間かけて 430℃ まで昇温後、同温度を 30 分保持した。その後、30 分かけて 600℃ まで昇温し、同温度を 1 時間保持したのちに、室温にまで除冷した。マイクロピペットにて濃塩酸（和光純薬工業製、超微量分析用塩酸）2 ml を量り取り、るつぼに添加し、100℃ で 30 分間加熱した。次いで、同試料に水（和光純薬工業製の超純水）を加え 5 ml とした。その後、  
10 濾過（定量分析用ろ紙、5 A）を行い、得られたる液中に含まれる残留アルミニウム量を、誘導結合型プラズマ発光分析（セイコー電子工業（株）製 誘導結合プラズマ発光分光分析装置: PS 7700）により、定量分析した。

#### ・残留塩素イオン:

共重合体 1. 00 g をトルエン 10 ml に溶解した後、水（和光純薬工業製の超純水）13 ml を加え 1 時間激しく攪拌した。水中に抽出された塩素イオン量をイオンクロマト法（Dionex 社製: QIC）により定量した。

#### ・ゲル

共重合体 10 g を溶媒（トルエン）に溶解し、0. 5  $\mu\text{m}$  のメンブレンフィルターで濾過し、さらに、そのメンブレンフィルターをマッフル炉中で 260℃、3 時間加熱し着色させ、生じた着色粒子について、実体顕微鏡にて計数しゲル個数とした。  
20

#### ・応力光学係数 ( $C_R$ ):

公知の方法 (Polymer Journal, Vol. 27, No. 9, pp943-950 (1995)) により測定した。

#### 【0137】

すなわち、本発明で得られた環状オレフィン系共重合体をプレス成形により 0. 5 × 5 × 50 mm の大きさに加工した試験片を 4 個作成し、試験片にそれぞれ 10 ~ 300 g の範囲の異なる荷重をかけ、試験片の Tg + 20℃ 程度の加熱炉中に入れ 30 分程度放置してそれぞれ延伸させた。その後、荷重をかけた状態で加熱炉を室温まで徐冷し、延伸された試験片の位相差をそれぞれ測定した。

#### 【0138】

位相差は KOBRA-21ADH（王子計測機器社製）を用いて測定した。下記式に従い、それぞれの試験片について応力 ( $\sigma$ ) と複屈折 ( $\Delta N$ ) を求め、 $\sigma - \Delta N$  プロットの傾きから  $C_R$  を求めた。

$$\text{式: } \sigma = F / (d \cdot w)$$

(F: 荷重、d: 延伸後の試験片厚み、w: 延伸後の試験片幅)

$$\text{式: } \Delta N = R_e / d$$

( $R_e$ : 位相差、d: 延伸後の試験片厚み)

$$\text{式: } C_R = \Delta N / \sigma \quad (\text{単位: } Br = 10^{-12} \text{ Pa}^{-1})$$

#### 溶液流延（キャスト）成形条件

成形樹脂材料を、トルエンに濃度 25 ~ 35%（室温での溶液粘度が 30000 mP・s になるように調整）になるように溶解し、井上金属工業製 INVE X ラボコーターを用い、アクリル酸系処理剤で表面を親水化（易接着）処理した厚さ 0. 1 mm の PET フィルム（東レ（株）製、ルミラー U94）に、乾燥後のフィルム厚みが 0. 1 mm になるように塗布し、これを 50℃ で一次乾燥した後 90℃ で二次乾燥を行い、残留溶媒量 0. 5% のフィルムを得た。  
40

#### ・透明性（全光線透過率の測定）:

溶液流延成形により得られた厚さ 0. 1 mm のフィルムからレーザー切断機を用いて試験片を作成し、JIS K 7105（測定法 A）に準じて全光線透過率を測定した。

#### ・吸水率の測定:

溶液流延成形により得られた厚さ 0. 1 mm のフィルムからレーザー切断機を用いて試験  
50

片 (0.1 mm × 40 mm × 80 mm) を作成した。この試験片を真空乾燥機中で 120℃、6 時間乾燥して重量  $W_0$  を測定し、23℃の水中に 24 時間浸漬した後の重量  $W_1$  を測定し、下記の数式により吸水率を算出した。

【0139】

吸水率 (%) =  $[(W_1 - W_0) / W_0] \times 100$

・引っぱり特性 (引っぱり強度、引っぱり弾性率)

溶液流延成形により得られた厚さ 0.1 mm のフィルムからレーザー切断機を用いて試験片を作成し、JIS K 7127 に準じて測定した。

・複屈折性 (溶液流延成形体の光学歪みの測定) :

溶液流延成形により得られた厚さ 0.1 mm のフィルムからレーザー切断機を用いて試験片 (0.1 mm × 40 mm × 80 mm) を作成し、位相差を KOBRA-21ADH (王子計測機器社製) を用いて測定した。測定は、試験片の 40 mm × 80 mm 面の四隅から対角線上 5 mm の位置 4ヶ所と対角線の交点の合計 5ヶ所について行い、平均値を求めた。

10

【0140】

【調製例 1】

(樹脂 A の調製)

窒素置換した 10 リットルのセパラブルフラスコに、窒素気流下にて脱水したアクリル酸トリシクロ [5. 2. 1. 0<sup>2.6</sup>] デカー-8-イル (DCA) (5 モル、1030 g)、脱水トルエン (605 g)、24.7 重量%-エチルアルミニウムジクロリド (EADC) の脱水トルエン溶液 383 g (EADC : 0.75 モル、94.5 g) の順に加え、室温で 30 分攪拌を行った。その後、この溶液に 75 重量%-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン (NB) の脱水トルエン溶液 627 g (NB : 5 モル、470 g)、2, 2'-アゾビス (2, 4-ジメチルバレロニトリル) (和光純薬製、V-65) (0.025 モル、6.2 g) を加え、30℃で 10 時間攪拌した (反応液の全モノマー重量/トルエン重量比 = 0.7)。固形分より求めた単量体のコンバージョンは 100% であった。反応後、トルエン 4957 g を加え均一なポリマー溶液に希釈した (希釈液の仕込みモノマー重量/トルエン重量比 = 4)。得られた反応混合物から EADC を除去するため、EADC の 1.2 倍モルの乳酸 (0.9 モル、81 g) とメタノール 3905 g を加え (メタノール重量/トルエン重量比 = 0.65) 60℃で 1 時間攪拌した。6 時間静置後、反応混合液は二層に分離した。上層を取り除き、再度、仕込みモノマー重量/トルエン重量比 = 4 として、EADC の 0.6 倍モルの乳酸 (0.45 モル、41 g) を加え、メタノール 3905 g を加えて 60℃で 1 時間攪拌した。この下層を採取し、メタノールにて再沈精製を行った。80℃にて真空乾燥して、白色粉末状の共重合体を得た (1367 g、収率 = 91%)。得られた白色粉末を造粒してペレットを得た。ペレットを樹脂 A とする。

20

30

【0141】

樹脂 A のポリスチレン換算の重量平均分子量 ( $M_w$ ) = 230,000、数平均得分子量 ( $M_n$ ) = 69,800、分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) = 3.30 であった。ガラス転移温度 ( $T_g$ ) は 174℃ であった。NMR による解析により算出したポリマー組成は、NB 単位/DCA 単位 = 44.9/55.1 (モル%) であった。

40

【0142】

なお、樹脂 A は、 $C_R = -236 \text{ Br}$ 、残留アルミニウム量 = 0.2 ppm、塩素イオン量 = 0.12 ppm、ゲル = 0 個であった。

【0143】

【調製例 2】

(樹脂 B の調製)

調製例 1 において、DCA (5 モル、1030 g) を DCA (2.5 モル、515 g) およびアクリル酸メチル (MA) (2.5 モル、215 g) に、ラジカル開始剤を 2, 2'-アゾビス (4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル) (和光純薬製、V-70

50

)(0.0625モル、1.93g)に変更した以外は調製例1と同様に重合を行った。固形分より求めた単量体のコンバージョンは100%であった。精製、乾燥して、白色粉末状の共重合体を得た(1140g、収率=95%)。得られた白色粉末を造粒してペレットを得た。ペレットを樹脂Bとする。

#### 【0144】

樹脂Bのポリスチレン換算の $M_w = 395,000$ 、 $M_n = 197,000$ 、分子量分布( $M_w/M_n$ )=2.00であった。ガラス転移温度( $T_g$ )は159℃であった。NMRによる解析により算出したポリマー組成は、NB単位/DCA単位/MA単位=46.4/22.1/31.5(モル%)であった。NB単位/全アクリレート単位=46.4/53.6(モル%)であった。

10

#### 【0145】

なお、樹脂Bは、 $C_R = -11Br$ 、残留アルミニウム量=0.18ppm、塩素イオン量=0.10ppm、ゲル=0個であった。

#### 【0146】

#### 【調製例3】

##### (樹脂Cの製造)

調製例2において、MA(2.5モル、215g)をアクリル酸シクロヘキシル(CHA)(2.5モル、386g)に変更した以外は、調製例2と同様に重合を行った。固形分より求めた単量体のコンバージョンは100%であった。精製、乾燥して、白色粉末状の共重合体を得た(1303g、収率=95%)。得られた白色粉末を造粒してペレットを得た。ペレットを樹脂Cとする。

20

#### 【0147】

樹脂Cのポリスチレン換算の $M_w = 229,000$ 、 $M_n = 79,700$ 、分子量分布( $M_w/M_n$ )=2.87であった。ガラス転移温度( $T_g$ )は153℃であった。NMRによる解析により算出したポリマー組成は、NB単位/DCA単位/CHA単位=48.0/26.7/25.3(モル%)、NB単位/全アクリレート単位=48.0/52.0(モル%)であった。

#### 【0148】

なお、樹脂Cは、 $C_R = -35Br$ 、残留アルミニウム量=0.23ppm、塩素イオン量=0.12ppm、ゲル=0個であった。

30

#### 【0149】

#### 【調製例4】

##### (樹脂Dの製造)

調製例2において、NBの代わりにトリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]-8-デセン(TCD)(5モル、670g)を用いた以外は調製例2と同様に重合を行った。固形分より求めた単量体のコンバージョンは100%であった。精製、乾燥して、白色粉末状の共重合体を得た(1316g、収率=94%)。得られた白色粉末を造粒してペレットを得た。ペレットを樹脂Dとする。

#### 【0150】

樹脂Dのポリスチレン換算の $M_w = 211,000$ 、 $M_n = 60,000$ 、分子量分布( $M_w/M_n$ )=3.52であった。ガラス転移温度( $T_g$ )は170℃であった。NMRによる解析により算出したポリマー組成は、TCD単位/DCA単位/MA単位=43.4/29.4/27.2(モル%)、TCD単位/全アクリレート単位=43.4/56.6(モル%)であった。

40

#### 【0151】

なお、樹脂Dは、 $C_R = -12Br$ 、残留アルミニウム量=0.18ppm、塩素イオン量=0.10ppm、ゲル=0個であった。

#### <その他の成形材料>

以下の実施例および比較例においては、成形用樹脂材料として、上記調製例で得た樹脂の他、必要に応じて以下の樹脂をも用いた。

50

樹脂 E : ノルボルネン系開環重合体の水素添加物

アトーン F 4 5 2 0 ( J S R 株式会社製 )

樹脂 F : ポリメチルメタクリレート樹脂

デルペット 8 0 N H ( 旭化成株式会社製 )

樹脂 G : ポリカーボネート樹脂

バンライト A D 5 5 0 3 ( 帝人化成株式会社 )

【 0 1 5 2 】

【 実施例 1 】

樹脂 A を上述の条件により溶液流延成形し、厚さ 0 . 1 m m のフィルムを得た。得られたフィルムの物性値は次の通りである。

全光線透過率 : 9 2 % 、吸水率 : 0 . 1 5 % 、引っ張り強度 : 7 2 M P a 、伸び率 : 1 3 . 7 % 、引っ張り試験においても成形品がすぐに破断することなく、ネッキング現象が発生し、引っ張り強度も極めて優れるものであった。また、位相差は 1 . 5 n m であり、複屈折性も良好であった。

【 0 1 5 3 】

【 実施例 2 】

樹脂 B を上述の条件により溶液流延成形し、厚さ 0 . 1 m m のフィルムを得た。得られたフィルムの物性値は次の通りである。

全光線透過率 : 9 3 % 、吸水率 : 0 . 2 8 % 、引っ張り強度 : 7 5 M P a 、伸び率 : 1 3 . 9 % 、引っ張り試験においても成形品がすぐに破断することなく、ネッキング現象が発生し、引っ張り強度も極めて優れるものであった。また、位相差は 1 . 2 n m であり、複屈折性も良好であった。

【 0 1 5 4 】

【 実施例 3 】

樹脂 C を上述の条件により溶液流延成形し、厚さ 0 . 1 m m のフィルムを得た。得られたフィルムの物性値は次の通りである。

全光線透過率 : 9 3 % 、吸水率 : 0 . 1 9 % 、引っ張り強度 : 6 7 M P a 、伸び率 : 1 3 . 8 % 、引っ張り試験においても成形品がすぐに破断することなく、ネッキング現象が発生し、引っ張り強度も極めて優れるものであった。また、位相差は 1 . 2 n m であり、複屈折性も良好であった。

【 0 1 5 5 】

【 実施例 4 】

樹脂 D を上述の条件により溶液流延成形し、厚さ 0 . 1 m m のフィルムを得た。得られたフィルムの物性値は次の通りである。

全光線透過率 : 9 3 % 、吸水率 : 0 . 1 1 % 、引っ張り強度 : 7 5 M P a 、伸び率 : 1 3 . 8 % 、引っ張り試験においても成形品がすぐに破断することなく、ネッキング現象が発生し、引っ張り強度も極めて優れるものであった。また、位相差は 1 . 2 n m であり、複屈折性も良好であった。

【 0 1 5 6 】

【 比較例 1 ~ 3 】

上記樹脂 E ~ G を上述の条件により溶液流延成形し、厚さ 0 . 1 m m のフィルムを得た。樹脂 E ~ G のフィルムの透明性 ( 全光線透過率 ) 、複屈折性および吸水率は下表 1 に示す通りであった。

【 0 1 5 7 】

【 表 1 】

10

20

30

40

	全光線透過率	複屈折性	吸水率
樹脂E	93%	85 nm	0.33%
樹脂F	93%	57 nm	2.25%
樹脂G	90%	880 nm	0.35%

## 【0158】

## 【実施例5】

実施例1～4で得られた厚み0.1mmの樹脂A～Dのフィルムから、レーザー切断機を用いて100mm×200mmの枚葉シートを作成した。次いで、これらフィルムの一方向の表面にスパッター装置（中外炉工業製）を用いて下記条件でインジウムスズ酸化物（ITO）膜を形成した。

## 【0159】

フィルム温度：100℃

ターゲット： $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2=90/10$ （重量比）

雰囲気：アルゴンガス流入下

スパッター速度：270オングストローム/分

スパッター圧力： $10^{-2}$ Torr

得られたITO膜の厚さはいずれも2400～2500オングストローム、比抵抗はいずれも $1.4\sim1.5\times10^{-3}$ オームcmであり、全光線透過率はいずれも84～86%であった。

## 【0160】

また、ITO膜の密着性をJIS K 5400に準拠して基盤目剥離試験により評価したところ、いずれにおいても全く剥離は認められなかった。さらに、得られた透明導電基板を90℃、95RH%の環境に10日間曝露し前後の導電特性および外観を比較したが、いずれについても曝露後の変化は全く認められなかった。

## 【0161】

## 【実施例6】

実施例1～4で得られたフィルムにサンドマット処理を行いヘイズ55%、全光線透過率92%の光拡散機能を有する光学用フィルムを得た。該フィルムを90℃、95RH%の環境および120℃、ドライ環境に10日間曝露した。何れのフィルムもヘイズ、全光線透過率、外観に変化は認められなかった。

## 【0162】

## 【実施例7】

実施例1～4で得られたフィルムの片面にJSR（株）製オプスターJN7212を乾燥膜厚0.1μmとなるようにコートして加熱（120℃×1時間）乾燥し、反射防止層を形成したフィルムを得た。何れのフィルムも反射率が1%以下であり、良好な反射防止特性を示した。

## 【0163】

## 【実施例8】

厚さ50μmのポリビニルアルコールフィルムをヨウ素5g、ヨウ化カリウム250g、ホウ酸10g、水1000gからなる40℃の浴に浸漬しながら約5分間で4倍まで一軸延伸して得た偏光板の表面に、n-ブチルアクリレート90重量%、エチルアクリレート7重量%、アクリル酸3重量%からなるアクリル系樹脂100部とトリレンジイソシアナート（3モル）のトリメチロールプロパン（1モル）付加物の75重量%酢酸エチル溶液2部からなる架橋剤を混合して得られた粘着剤をもちいて、上記実施例1～4で得られたフィルムを両面に積層して偏光フィルムを得た。該フィルムを80℃、90%相対湿度の条件下で500時間耐久試験を行い、その外観変化を目視で観察したところ、何れの偏光フィルムも偏光度が90%を超えた特性を維持して耐久性が良好なことが分かった。

## 【0164】

10

20

30

40

50

## 【実施例 9】

さらに上記実施例 1～4 のフィルムを両面に積層してなる偏光フィルムの片面に、 $10^{-4}$  Torr の真空下で、80 nm の膜厚で SiNx を蒸着させ、更に、順に TbFeCo を 20 nm の膜厚で、SiNx を 30 nm の膜厚で、再外層に Al を 50 nm で蒸着をそれぞれ行うことにより反射防止機能を付与させた。

## 【0165】

さらに上記反射防止層の上に、還流冷却器、攪拌機を備えた反応器内にメチルトリメトキシシラン 2.5 部、メタノール分散コロイダルシリカ（固形分濃度 30 %、日産化学工業（株）製、メタノールゾル）10 部、及び水道水 6 部を混合し、70℃に加熱して 2 時間反応させた後、i-プロピルアルコール 38 部を添加して得たコーティング組成物を、エアースプレーガンを用いて乾燥塗膜で 10  $\mu$ m となるように塗布し、140℃で 60 分間加熱して硬化塗膜を形成した。

10

## 【0166】

当該ハードコート面から波長 400～700 nm の光を入射させて、光の反射率を測定したところ、いずれも反射率が 1 % 未満で良好な反射防止機能を有することを確認した。さらに、鉛筆硬度試験を JIS K5400 に従って行ったところ、2H を示し良好な耐傷性を有することを確認した。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>

C 0 8 F 232/00

C 0 8 J 5/18

G 0 2 B 1/04

// B 2 9 K 45:00

B 2 9 L 7:00

C 0 8 L 33:08

F I

C 0 8 F 232/00

C 0 8 J 5/18 C E Y

G 0 2 B 1/04

B 2 9 K 45:00

B 2 9 L 7:00

C 0 8 L 33:08

テーマコード (参考)

(72)発明者 坂倉 康広

東京都中央区築地二丁目 1 1 番 2 4 号 ジェイエスアール株式会社内

(72)発明者 関口 正之

東京都中央区築地二丁目 1 1 番 2 4 号 ジェイエスアール株式会社内

F ターム (参考) 2H049 BA02 BB18 BB22 BB63 BB65 BB67 BC22

4F071 AA33X AA39X AA76 AF29 AF35 AH16 BA02 BB02 BC01

4F100 AA33 AK02A AK02J AK25A AK25J AL01A AR00B BA02 BA03 BA10B

EH31 EH66 GB41 JA07A JD04 JG01B JJ03 JK01 JK06 JL01

JN01B JN06B JN10 JN18 JN18B YY00A

4F205 AA12 AG01 AH73 GA07 GB02 GC02 GC07

4J100 AL08P AR11Q BC12P CA04 CA05 JA32